



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**KVANTITATIVNÍ ANALÝZA MATRICOVÝCH
PRVKŮ METODAMI SIMS A LEIS**

QUANTITATIVE ANALYSIS OF MATRIX ELEMENTS USING SIMS AND LEIS METHODS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Staněk

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Petr Bábor, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Jan Staněk**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Petr Bábor, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Kvantitativní analýza matricových prvků metodami SIMS a LEIS

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Metoda hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS) obecně neumožňuje kvantifikaci koncentrace matricových prvků. Pro různé prvky matrice je třeba provést samostatnou kalibraci jinou vhodnou metodou. Cílem práce je vyvinout kalibrační postup, který by umožnil kvantitativní analýzu matricových prvků metodou SIMS. Kalibrace bude prováděna pomocí metody LEIS, která je v určitých případech považována za kvantitativní a může stejně jako metoda SIMS pracovat v modu hloubkového profilování. To umožní kvantitativně analyzovat hloubkové složení matricových prvků.

Metoda SIMS současně umožní i analýzu stopových prvků.

Cíle diplomové práce:

1. Provedte testovací experimenty s cílem vybrat vhodný typ vzorku pro koncentrační kalibraci metody SIMS metodou LEIS.
2. Navrhněte experimentální postup umožňující kalibraci metody SIMS a aplikujte ho na vybraný systém.
3. Diskutujte výsledky experimentů a porovnejte použité analytické přístupy.

Seznam literatury:

FRANK, L., KRÁL, J. Metody analýzy povrchů: iontové, sondové a speciální techniky, Academia, 2002.
BENINGHOVEN, A. : Secondary ion mass spectrometry – basics concepts, instrumental aspects, applications and trends, John Wiley & Sons, NY, volume 86, 1987.
WILSON, R. G. , STEVIE, F. A., MAGEE, C. W. Secondary Ion Mass Spectrometry – a practical handbook for depth profiling and bulk analysis, John Wiley, 1989.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá porovnáváním a propojením dvou spektrometrických metod – spektrometrie rozptylu nízkoenergiových iontů (LEIS) a hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS). Metoda SIMS totiž, přes mnoho pozitivních vlastností, nedokáže potlačit tzv. maticový efekt, který činí kvantifikaci dat velice obtížnou. K tomuto efektu je naopak imunní metoda LEIS, proto je vhodným doplněním metody SIMS. Jako vyhovující vzorek k porovnání byly vybrány vzorky AlGaIn o různých koncentracích gallia a hliníku.

V první části práce je představena fyzikální podstata obou metod, experimentální sestavy a zkoumané vzorky. Ve vlastní části práce jsou pak popsána jednotlivá měření, porovnány data získaná výše zmíněnými metodami.

KLÍČOVÁ SLOVA

Rozptyl nízkoenergiových iontů, LEIS, hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů, SIMS, maticový efekt, analýza složení, kvantifikace, AlGaIn

ABSTRACT

This thesis studies comparison and connection of two spectrometric methods – low energy ion scattering spectrometry (LEIS) and secondary ion mass spectrometry (SIMS). SIMS method, despite its many positive qualities, suffers of so called matrix effect, which makes quantification of data very difficult. LEIS method on the other hand is immune to this effect and so it's suitable completion of SIMS method. As a convenient sample have been chosen AlGaIn samples with various concentration of gallium and aluminium.

In the first part of thesis is introduced physical essence of SIMS and LEIS method, experimental details and studied samples. In second part of the thesis there's a description of measurements and comparison of data gained by each method.

KEY WORDS

Low energy ion scattering, LEIS, secondary ion mass spectrometry, SIMS, matrix effect, composition analysis, quantification, AlGaIn

STANĚK, Jan *Kvantitativní analýza matricových prvků metodami SIMS a LEIS*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2019. 52 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Bábor, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „ *Kvantitativní analýza maticových prvků metodami SIMS a LEIS* ” jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V České Skalici dne 23.5.2019

.....

(podpis autora)

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat doktoru Petru Báborovi za jeho cenné konzultace, podporu při vypracování, za jeho všudypřítomnou motivaci a za to, že je prima chlap.

Chciałbym podziękować mojemu przyjacielowi Jiríowi Jaskowiecowi za jego fachową pomoc w symulowaniu w Matlabie

Další poděkování patří panu Radku Holeňákovi, za jeho nepostradatelnou pomoc při měření SIMSem a celkovou oporu při studiu.

Poděkování patří i všem mým spolužákům a pedagogům z Ústavu fyzikálního inženýrství za skvělou atmosféru, kterou mi dali při mém studiu zakusit.

Zvláštní poděkování patří panu Michalu Potočkovi za jeho pomoc při honbě za kapkou gallia.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat za podporu své rodině, bez které bych nikdy nedokázal to, co jsem dokázal a bez které bych zcela jistě nebyl tam, kde teď jsem.

Úplně nakonec bych chtěl poděkovat inženýru Zdeňku Schrollovi za jeho podporu, bez které by moje studium nebylo možné. Chtěl bych zde také vyzdvihnout jeho kladné charakterové vlastnosti a pěkný vzhled.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CEITEC Nano (ID LM2015041, MŠMT, 2016–2019), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Obsah

1 ÚVOD.....	1
2 LEIS	2
2.1 Iontová rozptylová spektrometrie	2
2.2 Nízkoenergiiová iontová rozptylová spektrometrie.....	3
2.2.1 Srážky částic	3
2.2.2 LEIS spektra a jejich popis.....	12
2.2.3 Emise a detekce částic v LEISu.....	14
2.2.4 Kvantifikovatelnost LEISu	17
3 SIMS.....	20
3.1 Úvod do hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů.....	20
3.2 Emise a detekce částic v SIMSu.....	21
3.3 Fyzikální princip metody.....	24
3.4 SIMS spektra, jejich popis a kvantifikace dat.....	25
3.4.1 Spektra a jejich popis	26
3.4.2 Kvantifikace dat	28
4 EXPERIMENTÁLNÍ SESTAVY.....	31
4.1 LEIS – Qtac ¹⁰⁰	31
4.2 TOF.SIMS ⁵	34
5 MATRICOVÉ PRVKY A ALGAN	37
5.1 Matricové prvky	37
5.2 AlGaN.....	37
6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
6.1 Příprava vzorků	39
6.2 Měření LEIS.....	40
6.3 Měření SIMS	46
7 ZÁVĚR.....	50

1 Úvod

Metoda hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů, zkráceně SIMS (z *angl.* Secondary Ion Mass Spectrometry), je jednou z metod, která dosahuje pozoruhodných výsledků, co se týče citlivosti a hmotnostního rozsahu, a to při zachování dostatečně malé stopy. Z toho důvodu ji lze z určitého pohledu považovat za jednu z nejlepších spektrometrických metod současnosti. Mezi její největší nevýhody patří její obtížná kvantifikace, z větší části způsobená matricovým efektem – tedy silnou závislostí detekovatelnosti částice na okolních atomech neboli na matici, ve které se nachází.

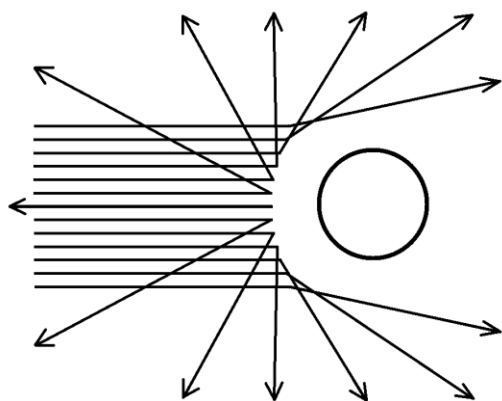
Naproti tomu metoda nízkooenergiové iontové rozptylové spektrometrie, zkráceně LEIS (z *angl.* Low-Energy Ion Scattering) je vůči tomuto efektu většinou imunní. Tvoří tedy vhodný doplněk metody SIMS. Zvláště, pokud zkoumáme tenké vrstvy a povlaky, metoda LEIS je totiž velice citlivá na nejsvrchnější atomové vrstvy.

V některých sloučeninách obsahy některých nečistot souvisí s obsahem dalších prvků. Zatímco LEIS by tyto nečistoty nedokázal zaznamenat z důvodu malé citlivosti, SIMS je dokáže zaznamenat, ale nedokáže určit, jak velké množství se jich tam nachází. Spojením těchto dvou metod jsme tedy schopni dostat se k výsledku, který by jednotlivě nedokázaly poskytnout.

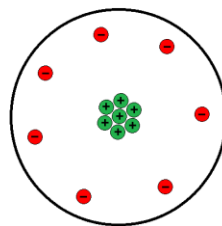
2 LEIS

2.1 Iontová rozptylová spektrometrie¹

Historie iontové rozptylové spektrometrie se váže k počátku dvacátého století, konkrétně k roku 1909, kdy Hans Geiger a Ernest Marsden pod vedením Ernesta Rutherforda provedli pokus, kdy ostřelovali zlatou folii alfa částicemi. Při pokusu se alfa částice (jádra helia), proti tehdejším předpokladům, rozptylovaly do všech stran (včetně zpětných odrazů). Tento pokus dal za vznik Rutherfordovu „planetárnímu“ modelu atomu (tedy atomu s malým těžkým jádrem) a zároveň vedl ke vzniku nové spektrometrické metody – iontové rozptylové spektrometrie.



Pozorovaný rozptyl



Rutherfordův model atomu

Obrázek 1: Pozorovaný rozptyl záření na atomech a z něho vycházející nový model atomu s malým těžkým koncentrovaným jádrem.

Principem této spektrometrie je ostřelovat zkoumaný vzorek svazkem iontů – pak můžeme pozorovat dopředný rozptyl tzv. forward scattering (na Obrázku 1 jde o paprsky nejdál od centra rozptylu), vyražení atomů vzorku neboli recoiling a především zpětný rozptyl tzv. backscattering.

Poslední jmenovaný jev je podstatou metody RBS (Rutherfordová spektrometrie zpětného rozptylu z *angl.* Rutherford Backscattering Spectrometry). Tato metoda

¹ V této publikaci budu vycházet z původních významů dle [1], tedy slovem spektroskopie budu označovat spektra získaná záznamem fotonů a slovem spektrometrie spektra získaná měřením nějaké veličiny.

zkoumá právě ionty odražené nazpět a měří pokles energie těchto iontů. Z poklesu kinetické energie totiž můžeme určit hmotnost atomu, na kterém se iont rozptýlil, v které hloubce k rozptýlu došlo a v určitých případech i jaká je struktura zkoumaného vzorku.

Na stejném principu je založena i metoda MEIS (středněenergieová iontová rozptylová spektrometrie z *angl.* Medium Energy Ion Scattering), která ale pracuje s nižšími energiemi – zatímco v RBS se užívají MeV, v MEISu se pracuje s řádově stovkami keV.

Třetí z rodiny iontových rozptylových spektrometrií je LEIS (nízkoenergieová iontová rozptylová spektrometrie z *angl.* Low Energy Ion Scattering). Ta pracuje s energií od stovek eV do přibližně deseti keV. Od předchozích dvou se liší především tím, že kvůli menší energii mají ionty menší rychlost, větší účinný průřez a větší pravděpodobnost deionizace. Z těchto důvodů dostáváme informaci prakticky výhradně ze svrchní atomové vrstvy vzorku.

2.2 Nízkoenergieová iontová rozptylová spektrometrie

Tato metoda, stručně přiblížená v podkapitole 2.1, vznikla ke konci šedesátých let dvacátého století. Konkrétně stojí za zmínku práce Smithe [2] z roku 1967, kde demonstruje prvkovou a strukturální analýzu pomocí LEISu. Další vývoj této metody se váže k sedmdesátým a osmdesátým létům a jménům jako Brongersma, Boers, Bronckers, Heiland a Taugler nebo Aono (ten ukázal, že při téměř zpětném rozptýlu (rozptylový úhel takřka 180°) se popis jevů souvisejících se srážkami značně zjednoduší, což vedlo k pokroku v popisu celého procesu). [3]

Sluší se uvést, že se v literatuře vyskytuje mnoho různých názvů této techniky: ISS – iontová rozptylová spektrometrie (z *angl.* Ion Scattering Spectrometry), LEIS – nízkoenergieová iontová rozptylová spektrometrie (z *angl.* Low Energy Ion Scattering), SARIS – rozptylová a vyřázeční iontová spektrometrie (z *angl.* Scattering and Recoiling Ion Spectrometry), ICISS – iontová srážková rozptylová spektrometrie (z *angl.* Impact Collision Ion Scattering Spectrometry) a další. [4]

2.2.1 Srážky částic

Výhodou metody LEIS je, že i při (v porovnání s RBS a MEIS) nízkých energiích lze stále srážky částic aproximovat jako binární srážky. Tedy pro popis tohoto jevu nám stačí brát v úvahu projektil a atom terče (bez jeho okolí). Toto je zároveň důležitou podmínkou. V případě, že z nějakého důvodu nemůžeme aproximovat kolizi binární srážkou, musíme si dát velký pozor při interpretaci dat, které měřením dostáváme.

2.2.1.1 Kinematický popis

Při kinematickém popisu srážek vycházíme ze zákona zachování hybnosti a zákona zachování kinetické energie (při tomto popisu aproximujeme srážky jako elastické).

Tedy

$$\vec{p}_0 = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \quad (2.1)$$

kde \vec{p}_0 , resp. \vec{p}_1 jsou hybnosti projektilu² před srážkou, resp. po srážce a \vec{p}_2 je hybnost terče po srážce (před srážkou považujeme terč za nehybný a jeho hybnost tedy nulovou) a

$$E_{k,0} = E_{k,1} + E_{k,2} \quad (2.2)$$

kde $E_{k,0}$, resp. $E_{k,1}$ jsou kinetické energie projektilu před srážkou, resp. po srážce a $E_{k,2}$ je kinetická energie terče po srážce.

Rovnici (2.1) můžeme po umocnění a substitucí z rovnice (2.2) napsat ve tvaru

$$p_1 = p_0 \frac{\cos \theta \pm \sqrt{\cos^2 \theta - \left(1 - \frac{M_2}{M_1}\right) \left(1 + \frac{M_2}{M_1}\right)}}{\left(1 + \frac{M_2}{M_1}\right)} \quad (2.3)$$

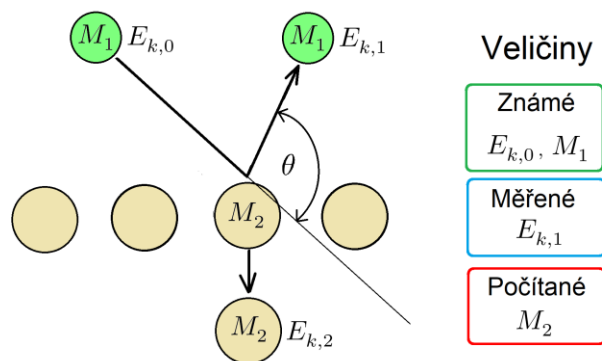
kde M_1 , resp. M_2 je hmotnost projektilu, resp. terče a θ je úhel mezi trajektorií dopadajícího a rozptýleného projektilu, nazývaný také rozptylový úhel.

Při samotném měření zjišťujeme energii dopadajícího iontu, proto je praktičtější zapsat vztah (2.3) pomocí kinetických energií ve tvaru

$$E_{k,1} = E_{k,0} \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2} \right)^2 \left(\cos \theta \pm \sqrt{\left(\frac{M_2}{M_1} \right)^2 - \sin^2 \theta} \right)^2 = K E_{k,0} \quad (2.4)$$

kde K nazveme kinematickým faktorem. Tento faktor závisí pouze na hmotnosti částic a rozptylovém úhlu a pomocí něho jsme schopni zcela popsat změnu kinetické energie při srážce.

² V této kapitole budu striktně referovat o rozptylovaném iontu jako o projektilu a o atomu zkoumaného vzorku jako o terči.



Obrázek 2: Schématické znázornění srážky v LEISu.

Je důležité zmínit, že v případě, kdy je terč těžší než projektil, se realizuje pouze případ „+“ v rovnici (2.4).

Dalším jevem, který je třeba představit, je vícenásobný rozptyl, tedy případ, kdy se projektil rozptýlí postupně na dvou nebo více terčích. V takovém případě platí vztah

$$K(\theta) \leq K(\theta_1) \cdot \dots \cdot K(\theta_n) \quad (2.5)$$

přičemž vztah mezi úhly v rovnici (2.5) je

$$\theta = \theta_1 + \dots + \theta_n \quad (2.6)$$

tedy v případě, že vícenásobným rozptylem dostaneme v součtu stejný úhel, jako při jednoduchém rozptylu, pak bude mít projektil, který se takto rozptýlil, vyšší energii. [4]

2.2.1.2 Volba geometrie a projektilů

V této podkapitole bude stručně shrnuto, jaké parametry jsou při iontové rozptylové spektrometrii nejvhodnější.

Nejprve otázka projektilů. Protože zkoumáme ionty zpětně odražené, je pro nás důležité, aby byl projektil lehčí než terč. Lehčí atomy tedy poskytují větší rozsah prvků, které můžeme zkoumat. Zároveň je pro nás výhodné používat jako projektily ionty vzácných plynů, které se při průniku látkou snadno neutralizují, což zajišťuje, že získaná informace pochází prakticky výhradně ze svrchní vrstvy.

Z těchto důvodů v metodě LEIS používáme jako projektily především atomy helia, neonu a argonu.

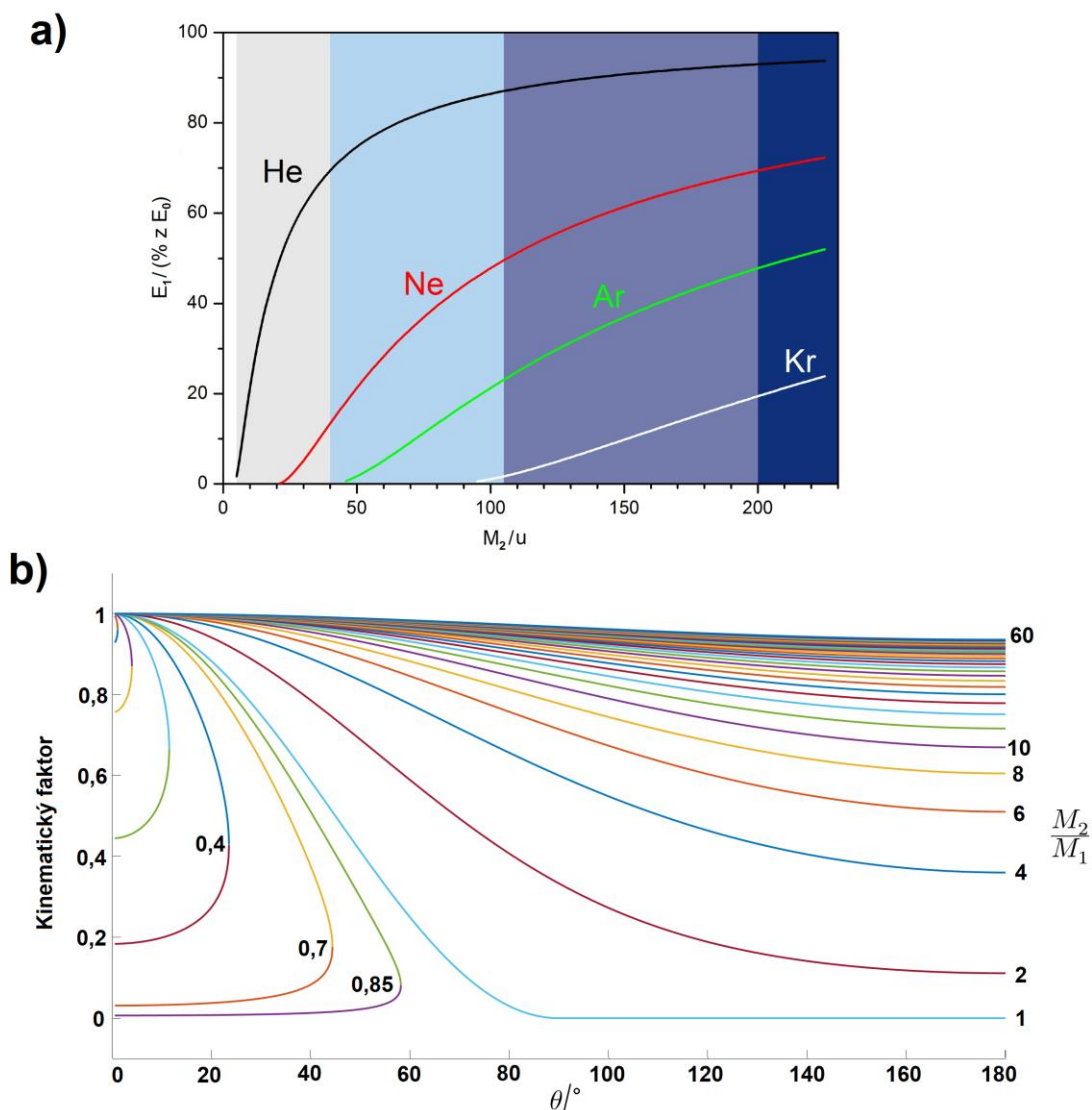
Nyní vyvstává otázka, kdy je který z projektilů nejvhodnější a jaká geometrie nám poskytuje nejlepší výsledky. Na to nám dokáže odpovědět kinematický faktor.

Z namodelované závislosti kinematického faktorů na rozptylovém úhlu (kde jednotlivé křivky reprezentují poměry hmotností projektilu a terče) na Obrázku 3b) vidíme, že dokud je hmotnost terče menší, nebo rovna hmotnosti projektilu, zpětný rozptyl se vůbec nerealizuje.

Také si lze všimnout, že abychom dosáhli největšího hmotnostního rozlišení, je třeba velkého rozptylového úhlu a zároveň hmotnost terče ku projektilu přibližně od dvojnásobné do desetinásobné.

Proto se pro studium lehčích prvků (i z důvodu, že má větší hmotnostní rozsah) hodí helium, zatímco když měříme těžší prvky blízkých hmotností, volíme neon, či argon, poněvadž nám poskytnou lepší rozlišení (helium by takové píky „slilo“ v jeden).

Obrázek 3a) potom ukazuje pásma hmotností, u nichž je užití daného projektilu z hlediska hmotnostního rozlišení nejvýhodnější. [5]



Obrázek 3: a) Vyobrazení podílu koncové a počáteční energie v závislosti na hmotnosti terče pro různé projektily (každý pás ukazuje, která křivka má největší sklon a je tedy nejvýhodnější). Převzato a upraveno z [5]. b) Kinematický faktor vykreslený v závislosti na rozptylovém úhlu. Každá křivka patří jinému poměru hmotností terče a projektilu, poměry umožňující zpětný rozptyl jsou vykresleny od 2 do 60 s krokem 2 – je jasné vidět, že koncová energie iontů rozptýlených na šedesátkrát a osmapadesátkrát těžším terči je prakticky totožná. Namodelováno s laskavou pomocí pana Jiřího Jaškowiece.

2.2.1.3 Diferenciální účinný průřez

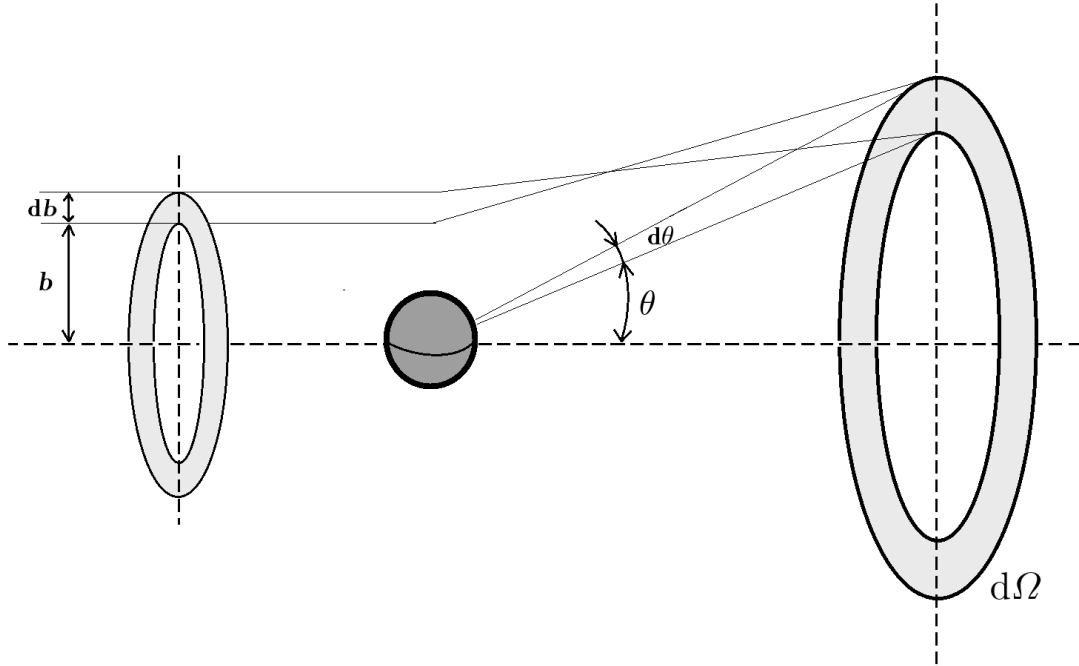
Účinný průřez, resp. diferenciální účinný průřez je užitečným nástrojem, chceme-li popsat velké množství srážek mezi částicemi. Účinný průřez je pravděpodobnostní

veličina, která nám terč zjednoduší na plochu a každý projektil, který míří na tuto plochu, interaguje s terčem. Pro metodu LEIS má účinný průřez tento tvar:

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_{k,0}} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left(\cos \theta + \sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \sin^2 \theta} \right)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \sin^2 \theta}} \quad (2.7)$$

kde Z_1 a Z_2 jsou po řadě atomová čísla projektilu a terče, $E_{k,0}$ je počáteční kinetická energie projektilu, θ je rozptylový úhel a M_1 a M_2 jsou po řadě hmotnosti projektilu a terče. Z uvedeného vztahu tedy vyplývá, že hodnota účinného průřezu klesá s rostoucí počáteční energií projektilu, a to s druhou mocninou. Proto má LEIS o tolik větší účinný průřez, než RBS nebo MEIS. [6]

Diferenciální účinný průřez, $d\sigma/d\Omega$, nám dává informaci o tom, kolik částic ze svazku se rozptýlí pod úhlem θ do plochy dané diferenciálním prostorovým úhlem $d\Omega$.



Obrázek 4: Projektily, které projdou mezikružím vymezeným db , se na terči rozptýlí do mezikruží $d\Omega$.

2.2.1.4 Interakční potenciál

Ve chvíli, kdy se projektil přiblíží k terči, začnou na sebe vzájemně silově působit (vzhledem k nekonečnému dosahu elektrické interakce na sebe samozřejmě působí i na větší vzdálenosti, tam je ovšem vzájemné působení zanedbatelné). Pro úplný popis tohoto působení by bylo třeba popsat všechny elektron-elektronové, jádro-jaderné a elektron-jaderné interakce, nám však z praktického hlediska stačí toto působení vyjádřit pomocí potenciálu závislého na vzájemné vzdálenosti projektilu a terče.

Je dobré si uvědomit, že hlavní složkou tohoto potenciálu je Coulombický potenciál mezi jádry projektilu a terče. Tato interakce je však stíněna elektronovými oblaky, proto je třeba jej modifikovat pomocí tzv. stínící funkce (*angl.* screening function). Ta nám vyjadřuje deviace od jednoduchého Coulombického potenciálu. Stíněný potenciál pak vypadá takto:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (2.9)$$

kde Z_1 a Z_2 jsou po řadě atomová čísla projektilu a terče, e je elementární náboj, r je vzdálenost jader, ϵ_0 je permitivita vakua a $\phi\left(\frac{r}{a}\right)$ je stínící funkce. Parametr a se nazývá stínící délka a vyjadřuje velikost pole elektronového oblaku. [7] [4] [6]

Stínící funkce musí splňovat tyto okrajové podmínky:

$$\phi(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.10)$$

$$\phi(r \rightarrow 0) = 1 \quad (2.11)$$

Protože pro stínící funkci neexistuje přesný analytický zápis, vyjadřujeme ji pomocí součtu exponenciálních poklesů jako:

$$\phi\left(\frac{r}{a}\right) = \sum_i c_i e^{-\left(\frac{r}{a} d_i\right)} \quad (2.12)$$

přičemž musí být splněna okrajová podmínka

$$\sum_i c_i = \phi(r = 0) = 1 \quad (2.13)$$

Je více variant vyjádření stínící funkce, a tedy i více tvarů interakčního potenciálu, v praxi nejvíce převládají dva – první vychází z Molierovy aproximace za použití Thomasova–Fermiho statistického modelu atomu. Druhý tzv. ZBL potenciál (pojmenovaná podle svých autorů Zieglera, Biersacka a Littmarka) jinak také nazývaný univerzální potenciál vychází z komplexnějšího modelu, než je ten Thomasův–Fermiho, používá model, který zahrnuje překryvy elektronových obalů, výměnné příspěvky do potenciálu s realističtějším Hartreeho–Fockovým–

Slaterovým rozložením náboje okolo jádra, použitá stínící funkce je průměrem více než pěti set potenciálů náhodně vybraných dvojic projektil–terč za použití uvedeného modelu. [4] [7] [8]

2.2.1.5 Neutralizace a reionizace

Ztráta elektrického náboje a případná následná reionizace jsou důležitými procesy, které si rozhodně zaslouží naši pozornost.

Mluvíme-li o neutralizaci a reionizaci, hovoříme v případě LEISu o dvou základních procesech – Augerových a rezonančních.

Rezonanční procesy jsou jedoelektronové procesy. Elektron při nich tuneluje z látky do projektilu (případně z projektilu do látky pro případ reionizace) v případě, že jsou energiové stavy projektilu v rezonanci s kontinuem energiových stavů látky. Tyto procesy byly velmi dobře popsány v literatuře prakticky pro všechny kombinace projektil–látka mnoha různými technikami [9].

Naproti tomu Augerovy procesy jsou dvoelektronové – jeden elektron je přenesen z látky do vázaného stavu projektilu na základě elektron-elektronové interakce. Energie a hybnost jsou pak přeneseny do látky vytvářejíce povrchové excitace (plasmony, excitony...). Tyto procesy je mnohem těžší popsat, protože jsou dvoelektronové, resp. teoreticky i mnohaelektronové, a dochází při nich k interakci minimálně čtyř energiových stavů [9].

Důležitým parametrem Augerových procesů je tzv. Augerova míra přechodu (z *angl.* Auger transition rate), která vyjadřuje pravděpodobnost (na jednotku času), že elektron v daném energiovém pásu se zapojí v neutralizačním procesu. [9]

Míru přechodu vyjadřujeme ve tvaru:

$$\Gamma(z) = \Gamma_0 \exp \left(-\frac{z}{d} \right) \quad (2.14)$$

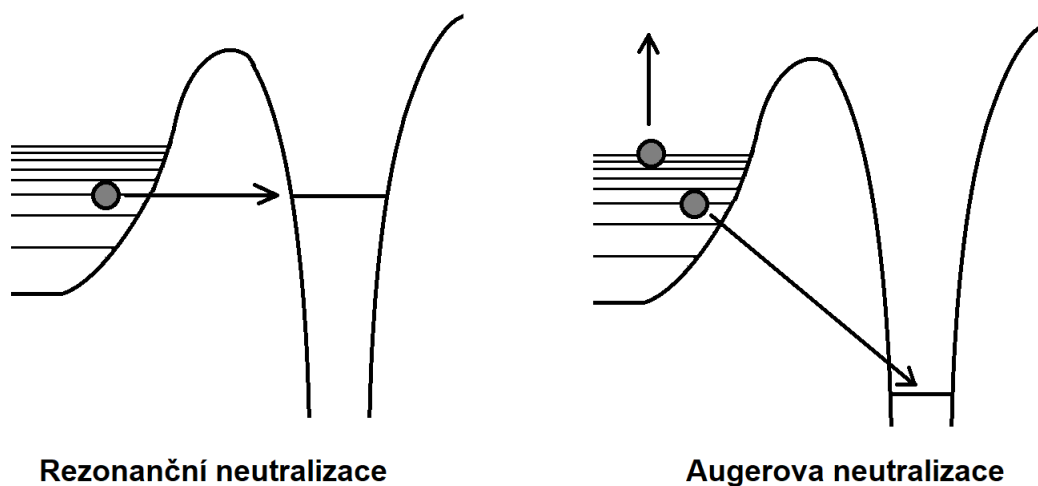
kde z je vzdálenost projektilu a terče a Γ_0 a d jsou parametry, které charakterizují dvojici projektil–terč.

Míra přechodu je důležitým parametrem pro výpočet ionizačního výtěžku (*angl.* ion fraction), tedy jak velká část atomů zůstane po srážce ionizována. Pro vyjádření ionizačního výtěžku slouží následující vztah:

$$P^+ = \exp \left(-\frac{v_c}{v_\perp} \right) = \exp \left(-\frac{\int \Gamma dz}{v_\perp} \right) \quad (2.15)$$

kde v_\perp je rychlost projektilu ve směru normály k povrchu a v_c je tzv. charakteristická rychlost, která je dána integrálem míry přechodu podle

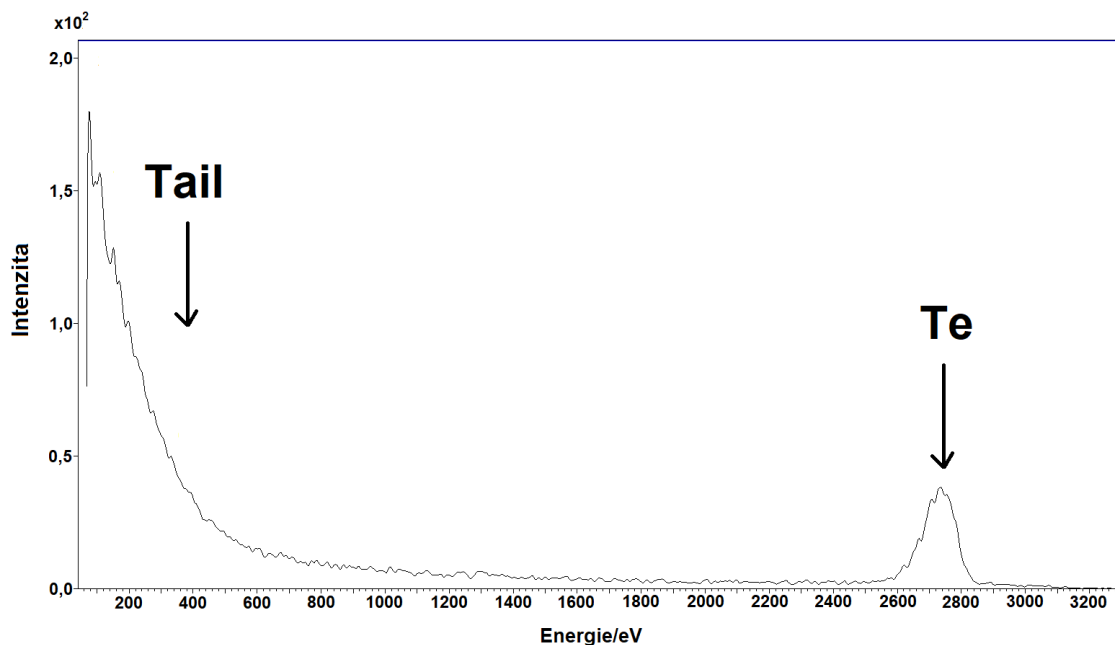
vzdálenosti projektilu a terče. Dává nám tedy informaci o pravděpodobnosti Augerovy neutralizace a je charakteristická pro každou dvojici projektil–terč. [9]



Obrázek 5: Vlevo vidíme znázorněný proces rezonanční neutralizace, jehož se účastní pouze jeden elektron, který se dostane do rezonance s volným energiovým stavem projektilu. Vpravo je znázorněna dvuelektronová Augerova neutralizace, kdy elektron terče přechází do základního stavu projektilu a kvůli zachování hybnosti je další elektron terče excitován, či vyražen.

2.2.2 LEIS spektra a jejich popis

V této podkapitole bude ukázáno typické LEIS spektrum a jakým způsobem z něj můžeme číst informace.

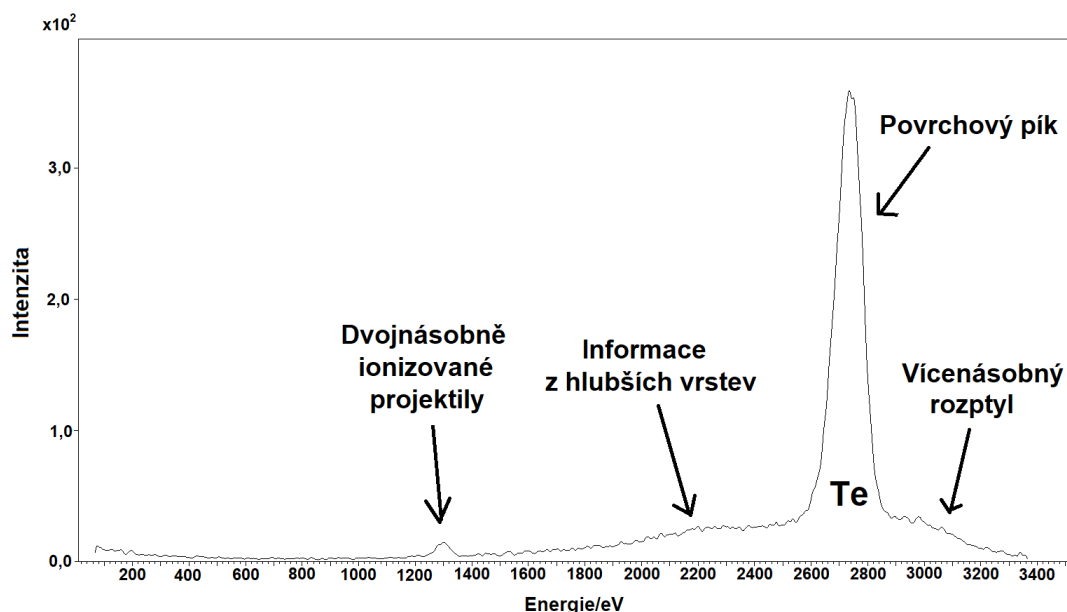


Obrázek 6: Na obrázku vidíme první naměřené spektrum čistého teluru.

Ve spektru na Obrázku 6 je patrné, že krom teluru je zde také mnoho nečistot (nejčastěji uhlovodíků). Ty mohou být použitými projektily (v tomto případě Neonem) odprášeny a vzhledem k jejich malé hmotnosti získat energii srovnatelnou s rozptýlenými projektily a tvoří pak tzv. tail v oblasti nižších energií. Do tohoto tailu zároveň přispívají i projektily, které vlivem průchodu látkou ztratily část své energie (zatímco první skupina (odprášených částic) může být odfiltrována například pomocí ToF filtru (z *angl.* Time of Flight, neboli doba letu), příspěvky druhé skupiny se nějakým způsobem takřka vždy projeví).

Jak vidno v LEISu jsou jednotlivé prvky reprezentovány Gaussovskými píky. To je dáno drobnými ztrátami energie během srážek (které nejsou dokonale elastické) a během letu projektilů. Pro identifikaci prvku je třeba vzít část píku s nejvyšší energií (na Obrázku 6 jde o pravý kraj píku teluru), protože právě projektily s nejmenšími energiovými ztrátami (i když nejsou nejpočetnějším zástupcem) nejvíce odpovídají teoretické energii vycházející z kinematiky srážek po započtení interakčního potenciálu.

Při pozorném pohledu si čtenář může povšimnout několika zaznamenaných částic s energií vyšší než nejenergičtější část telurového píku. Vzhledem k poměrně vysoké hmotnosti teluru (127,6 u) můžeme předpokládat, že nejde o kontaminaci (těmi bývají především všudypřítomné uhlovodíky a sodík s draslíkem, což jsou minerály obsažené v lidském potu), ale spíše o částice, které absolvovaly několikanásobný rozptyl (viz kapitola 2.2.1.1 Kinematický popis).

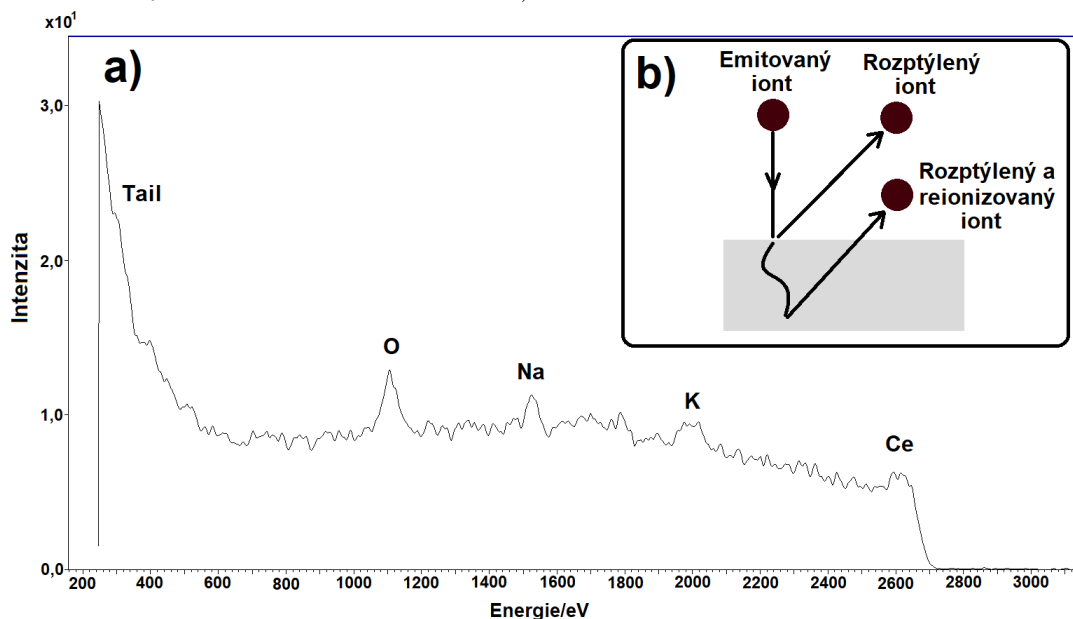


Obrázek 7: Dvousté naměřené spektrum teluru.

Na Obrázku 7 můžeme vidět spektrum naměřené na vzorku teluru z Obrázku 6, ovšem z mnohem větší hloubky (řádově desítky nm). Vidíme, že výrazně narostl pík teluru, zatímco v oblasti tailu došlo k výraznému poklesu (protože se zde nevyskytují uhlovodíkové kontaminace, které byly na povrchu). Dále si můžeme všimnout i nezanedbatelný příspěvek od vícenásobně rozptýlených částic a částic z hlubších vrstev. Za zmínku stojí i dvojnásobně ionizované projektily, které se ve spektru objevují přibližně na polovině energie původního jednoduše ionizovaného signálu.

Na obrázku 8a) je pak spektrum naměřené pomocí projektilů helia. Ty nám poskytují i informace z nižších hmotnostních oblastí (například jsme schopni vidět pík uhlíku, který by nebyl při měření neonem z principu viditelný). Můžeme se také setkat s větším množstvím informací z hlubších vrstev, které dávají za vznik protažení píku do nižších energií. Proces rozptylu v hlubších vrstvách je

schematicky znázorněn na obrázku 8b).



Obrázek 8: a) Spektrum CeO_2 změřené pomocí iontů helia o energii 3 keV b) schéma rozptýlu v hlubší vrstvě.

Výtěžek částic, tedy to, co zaznamenáváme ve spektrech, lze pro prvek i vyjádřit jako:

$$Y_i^+ = I^+ \cdot N_i \cdot P_i^+ \cdot \frac{d\sigma_i}{d\Omega} \cdot \zeta \cdot R \quad (2.16)$$

kde I^+ je proud emitovaných iontů, N_i je koncentrace prvku „ i “ na povrchu, P_i^+ je ionizační výtěžek (viz kapitola 2.2.1.5), $d\sigma/d\Omega$ je diferenciální účinný průřez, ζ je efektivita spektrometru a R je koeficient drsnosti vzorku.

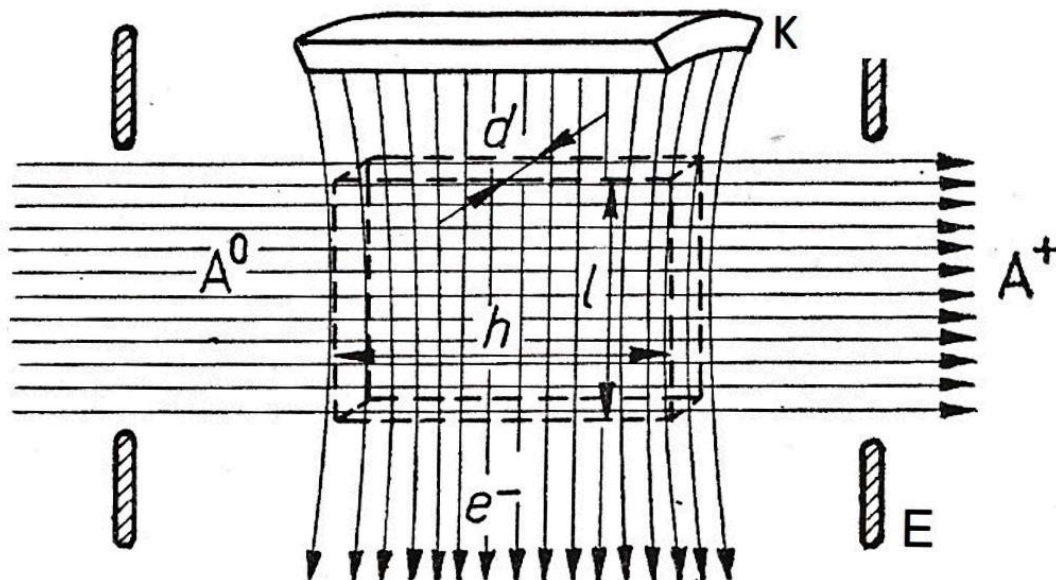
2.2.3 Emise a detekce částic v LEISu

V podkapitole 2.2.1 byla přiblížena problematika srážek mezi částicemi, která je klíčová pro princip metody LEIS. Co však srážkám předchází a co po nich následuje? Na to se pokusí odpovědět tato podkapitola.

2.2.3.1 Ionizace a emise částic – iontový zdroj

Ionizace a následná emise je prvním z procesů, který je součástí samotného měření metodou LEIS. Nejprve se do komory napustí vzácný plyn, který je ionizován a pomocí urychlovacího napětí emitován a fokusován na vzorek.

Ionizace probíhá pomocí elektronově srážkového zdroje. Jeho schéma můžete vidět na Obrázku 9.



Obrázek 9: Schéma elektronově srážkového zdroje. Atomy A^0 jsou čerpány do komory. V oblasti $d \times h \times l$ dochází k ionizaci vlivem srážek s elektrony emitovanými z katody K. Poté jsou jako ionty A^+ extrahovány extrakční elektrodou E[10].

Elektronově srážkové zdroje patří mezi nejjednodušší iontové zdroje, co se týče konstrukce i následné údržby. Nepracují totiž s plasmou, ale pouze s proudem elektronů emitovaných ze žhavené katody. Tyto elektrony s určitou pravděpodobností vyrazí při srážce s atomem plynu jeden z jeho elektronů a tím jej ionizují.

Nejčastěji se jako katoda používá wolframové vlákno, které je zahříváno průchodem elektrického proudu. Proudová hustota emitovaných elektronů se dá popsat Richardsonovou-Dushmanovou rovnicí

$$j_e = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \quad (2.17)$$

kde j_e je proudová hustota, T je termodynamická teplota, k je Boltzmannova konstanta, Φ je výstupní práce materiálu vlákna a A je Richardsonova-Dushmanova konstanta.

Známe-li proudovou hustotu, není už problém vyjádřit maximální proud iontů, které vznikají v ionizační komoře. Ten má tvar

$$I_i = j_e V_{ef} n \sigma_i = j_e (dhl) \frac{p}{kT} \sigma_i \quad (2.18)$$

kde j_e je proudová hustota, V_{ef} je objem, ve kterém dochází k ionizaci (na Obrázku 7 jde o objem vymezený parametry d , h a l), n je koncentrace atomů ionizovaného plynu (tu můžeme vyjádřit pomocí tlaku p , termodynamické teploty T a Boltzmannovy konstanty k) a σ_i je účinný srážkový průřez ionizace [10].

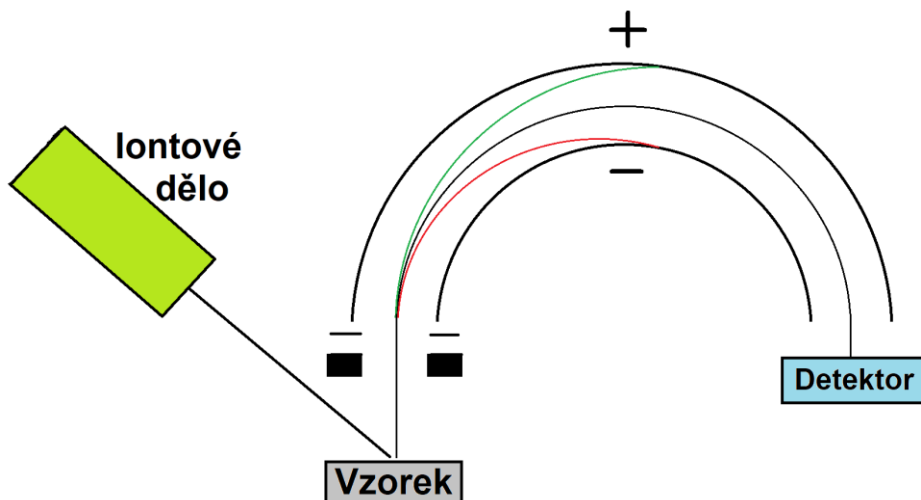
Ionty jsou pak skrze extraktor (kladně nabitou mřížku) emitovány s požadovanou energií do komory, zde jsou fokusovány pomocí elektrostatických unipolárních čoček na vzorek.

2.2.3.2 Detekce částic

Analyzátory a detektory rozptýlených částic hrají nezanedbatelnou roli při experimentu. Ovlivňují přesnost a citlivost zařízení a hrají také roli v tom, jaké částice dokážeme detekovat. Pro potřeby LEISu se nejčastěji používají elektrostatické analyzátory v kombinaci s detektory zaznamenávajícími polohu a detektory využívající dobu letu částic. [5]

Elektrostatický analyzátor (zkr. ESA) je analyzátor, který se užívá například v rentgenové fotoelektronové spektrometrii (zkr. XPS z *angl.* X-ray Photoelectron Spectrometry). Tento analyzátor, ať už je hemisférický, nebo dvojité toroidní, využívá svojí geometrie a fokusovacích napětí, aby vychýlil částice s jinou energií, než je aktuálně měřená (nejsou totiž měřeny všechny energie najednou, ale vždy pouze interval energií) a prošlé částice rozřadil podle jejich energií. Ty pak dopadají na detektor zaznamenávající polohu a podle polohy lze říci, jakou konkrétně energii částice po rozptylu měla. [5] Počty částic na jednotlivé energii

pak tvoří LEIS spektra z podkapitoly 2.2.2.



Obrázek 10: Schéma elektrostatického analyzátoru.

Protože hemisférické elektrostatické analyzátory byly původně navrženy pro XPS, kde detekují elektrony, lze je v případě LEISu užít pouze pro detekci lehkých atomů, např. helia. Proto se v případě LEISu vyplatí používat spíše dvojité toroidní analyzátor (zkr. DTA). [5]

Druhým typem analyzátorů jsou analyzátory pracující s dobou letu částic tzv. ToF (z *angl.* Time of Flight, doba letu). Protože námi používané zařízení pro měření metodou LEIS používá dvojité toroidní analyzátor, bude tento typ analyzátoru přiblížen v kapitole 3.2 (tento typ analyzátoru totiž používá námi používané zařízení ToF-SIMS⁵).

2.2.4 Kvantifikovatelnost LEISu

Vzhledem k zadanému tématu je také nezbytné diskutovat problém kvantifikace a kvantifikovatelnosti LEISu.

LEIS je ve své podstatě kvantitativní metoda. [5] Ale s tímto tvrzením je třeba zacházet velmi opatrně. LEIS totiž neposkytuje kvantitativní data přímo. Velikost píku je totiž závislá na faktorech, jakými jsou diferenciální účinný průřez, hustota částic ve vzorku, citlivost LEISu pro daný prvek, drsnost povrchu atd.

To znamená, že pouhým porovnáním píků mezi sebou nedokážeme říct, kterého prvku je ve vzorku více, respektive kolik. Abychom mohli získaná data kvantifikovat, potřebujeme k tomu nějaký referenční vzorek. Ideální je čistý prvek, nebo oxid se známou stechiometrií.

Nespornou výhodou LEISu je ovšem jeho odolnost vůči tzv. maticovému efektu (*angl.* matrix effect). To je efekt, kdy okolí zkoumaného atomu ovlivňuje měření (mění pravděpodobnost ionizace, stíní, snižuje odprašovací výtěžek atd.). Protože však můžeme rozptyl iontu aproximovat binární srážkou, můžeme i říct, že se do tohoto procesu nezapojují okolní atomy.

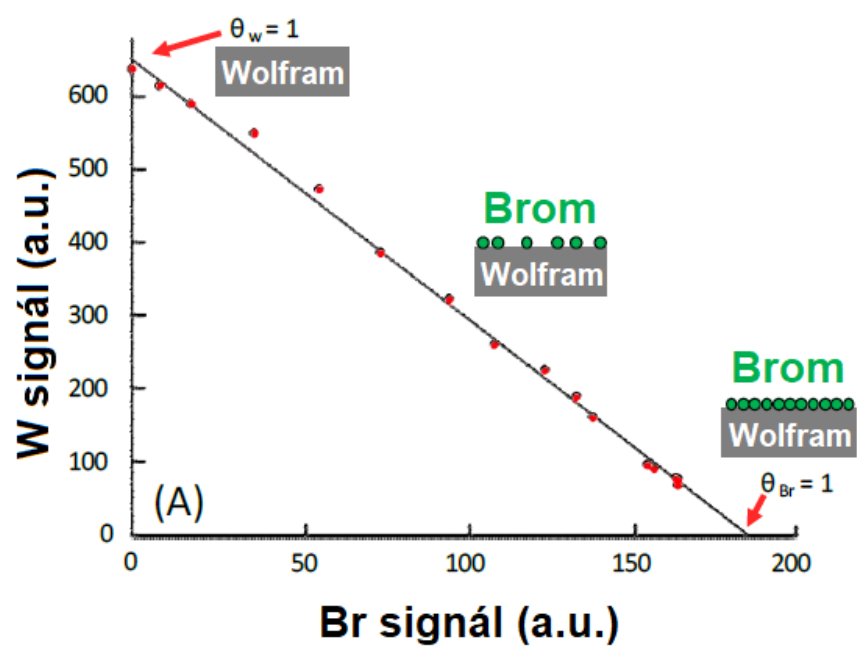
Ovšem vzhledem k tomu, že zaznamenáváme pouze ionizované částice, závisí velikost píku na pravděpodobnosti neutralizace projektilu a vyvstává tedy otázka, jestli je pravděpodobnost neutralizace ovlivněna okolím.

V podkapitole 2.2.1.5 jsou popsány procesy neutralizace (a reverzně i reionizace) a je celkem jasné, že zde velkou roli hraje elektronová struktura atomu terče. V tom případě by ale bylo vhodně zvážit, zda jsou tyto hladiny ovlivněny okolními atomy. Předpokládá se, že i když tomu tak opravdu je, přilétající iont sám o sobě mění elektronovou strukturu terče tak divoce, že působení okolních atomů je prakticky neznatelné. [11]

V rovnici 2.16 je krom ionizačního výtěžku i další faktor, který zde nebyl blíže přiblížen a který vzbuzuje obavy v otázce kvantifikovatelnosti vzorku. Tímto faktorem je koeficient drsnosti povrchu, který přímo ovlivňuje signál, který měříme.

V práci [12] bylo ukázáno, že drsnost povrchu sice ovlivňuje velikost signálu, ale pouze celkového signálu, poměry jednotlivých píků zůstávají zachovány, přesto je však třeba brát na tuto skutečnost ohled, například při volbě referenčního vzorku.

Absencí efektů okolí se stává kvantifikace jednoduše přímým procesem. Máme-li vzorky s různou koncentrací jednoho prvku na povrchu, měly by signály tohoto prvku ležet na přímce, a tedy i s pouhou znalostí velikosti píku čistého prvku bychom měli být schopni pomocí přímé úměrnosti určit podíl prvku na povrchu zkoumaného vzorku. Tato skutečnost byla pozorována například při postupné adsorpci vrstvy bromu na wolframu (*in situ*) viz Obrázek 9. [5]



Obrázek 11: Vzájemná závislost signálů (integrálů píků) bromu a wolframu při adsorpci bromu na wolfram in situ. Převzato a upraveno z [5].

3 SIMS

3.1 Úvod do hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů

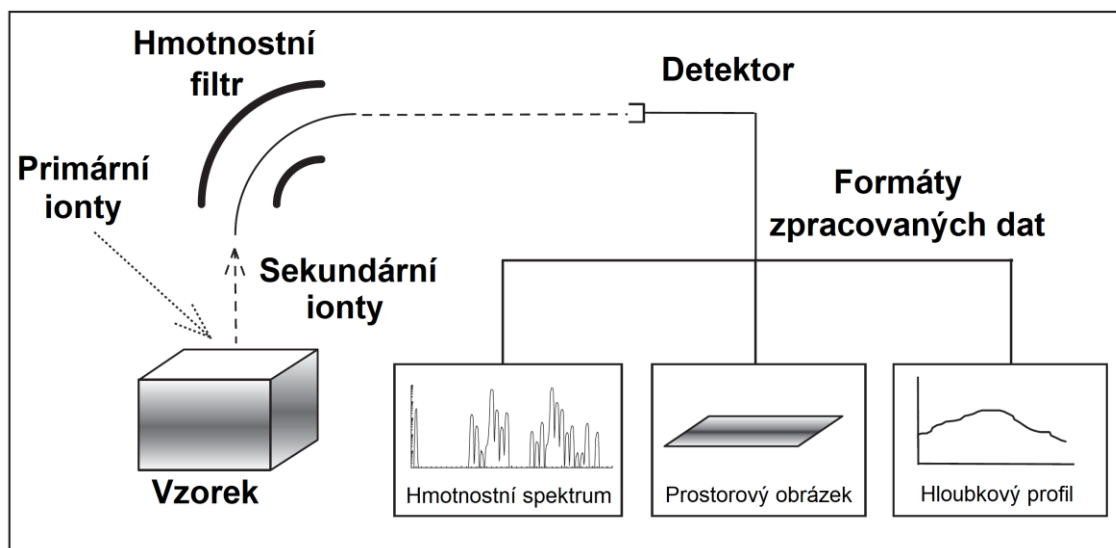
Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů neboli SIMS (z *angl.* Secondary Ion Mass Spectrometry) je spektrometrická metoda zkoumající odprášené a ionizované částice za účelem určit složení vzorku.

Tato metoda vyniká vysokou citlivostí (ToF-SIMS (z *angl.* Time of Flight) má citlivost až 10 ppb, tedy deset částic z miliardy) s poměrně malou stopou (méně než 1 μ m). Zároveň nám umožňuje vytvářet 3D obrázky, má velké hmotnostní rozlišení a umožňuje detekovat i celé molekuly.

Její hlavní nevýhodou je potom její obtížná kvantifikace vinou matricového efektu a také to, že jde o destruktivní metodu.

Počátky této metody se pojí se začátkem dvacátého století a jménem J. J. Thomsona, objevitele elektronu. Ten jako první pozoroval odprášené nabitě částice roku 1910 [13].

Přístroj na měření metodou SIMS se však objevuje až roku 1949 a první ToF-SIMS dokonce až roku 1981. [13]



Obrázek 12: Schématické znázornění metody SIMS. Převzato a upraveno z [13].

Jak můžeme vidět na Obrázku 12, měření metodou SIMS probíhá tak, že nejprve svazkem iontů odprášíme část vzorku a sekundární částice, které se srážkami ionizují, extrahujeme do hmotnostního filtru a dále do detektoru, kde dostáváme

různé sady dat – hmotnostní spektrum (zahrnující i různé izotopy daných prvků), prostorový obrázek zaznamenávající kompozici a hloubkový profil zobrazující sílu signálu daného prvku v závislosti na hloubce.

3.2 Emise a detekce částic v SIMSu

V SIMSu v našem případě používáme dva druhy iontových svazků – odprašující (např. kyslíkový) a analyzující (např. bizmutový). Prvním odprašujeme více monovrstev vzorku a implantujeme ionty do materiálu pro zvýšení ionizační pravděpodobnosti, druhým analyzujeme kompozici vzorku³.

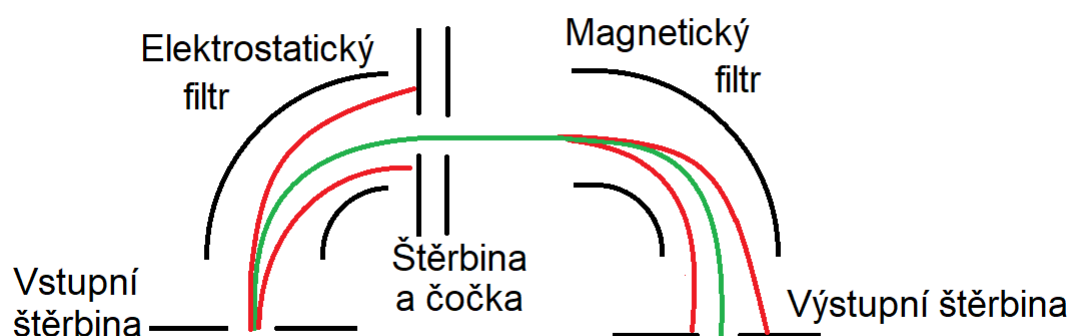
Zdroje primárních iontů lze rozdělit podle způsobu ionizace na:

- 1) Elektronově srážkové (blíže popsány v kapitole 2.2.3.1), kde se užívá například iontů argonu, či ionizovaných molekul kyslíku
- 2) Duoplasmatron – užívající k ionizaci plasmatu. Ten je zdrojem iontů například argonu a molekulárního nebo atomárního kyslíku
- 3) Zdroje s povrchovou ionizací – užíván především na ionizaci alkalických kovů, ty jsou v rezervoáru vypařeny a ionizovány pomocí žhavené destičky. Jako ionty jsou pak extrahovány skrze nabitou mřížku. Nejčastějším používaným kovem je cesium.
- 4) Zdroj iontů z kapalné fáze kovů neboli LMIG (z *angl.* Liquid Metal Ion Gun) – využívají k ionizaci kovů, které zahřejeme až na bod tání, takový kov se pak skrze kapilární jevy dostane až na hrot, kde pomocí přiloženého pole probíhá ionizace a následná extrakce iontů. Zde nejčastěji používáme gallium, indium, či bismut. [13][14][15]

Jako hmotnostní filtry, ve kterých jsou sekundární ionty analyzovány před dopadem na detektor, používáme tyto tři druhy:

³ K analýze lze samozřejmě použít i odprašovacího svazku, ale za cenu nižšího rozlišení.

1) Magnetický analyzátor

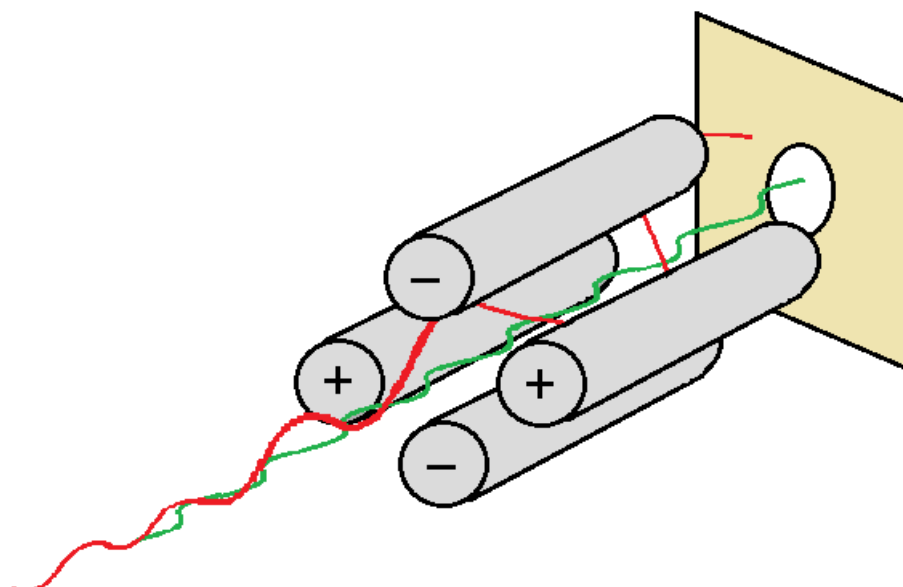


Obrázek 13: Magnetický analyzátor.

Tento analyzátor využívá magnetického pole k vychylování procházejícího svazku sekundárních iontů. Tím dokáže docílit toho, že pouze částice s určitým poměrem hmotnosti a náboje doletí k detektoru.

Výhodou tohoto analyzátoru je vysoké hmotnostní rozlišení a vysoká propustnost (ta zajišťuje vyšší citlivost). Nevýhodou je pomalé přepínání mezi měřeními hmotnostmi a problém s nabíjením vzorku spojený s velkým extrakčním napětím [16].

2) Kvadrupólový hmotnostní spektrometr



Obrázek 14 Kvadrupólový hmotnostní spektrometr.

Tento typ analyzátoru se skládá ze čtyř nabitých tyčí, pomocí kterých je možné vyfiltrvat částice s požadovaným poměrem hmotnosti a náboje.

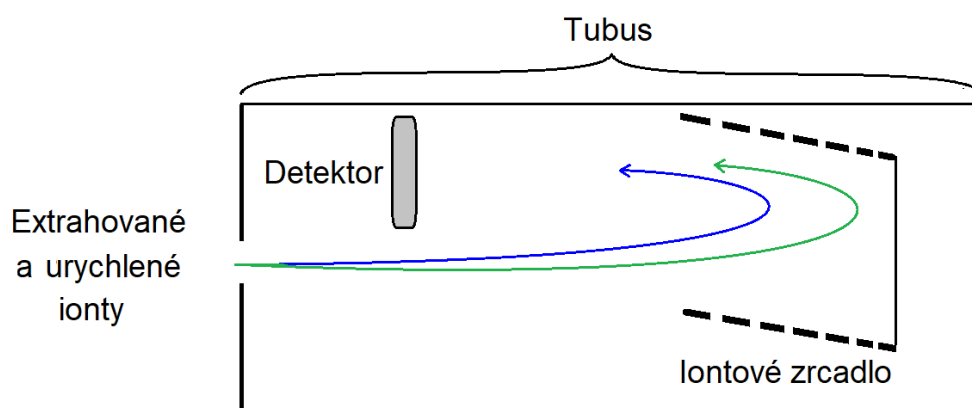
Výhodou tohoto analyzátoru je rychlé přepínání mezi hmotnostmi, nevýhodou je malá propustnost, malé hmotnostní rozlišení a malé množství energií, které je schopný najednou měřit. [16]

3) ToF analyzátor (z angl. Time of Flight, tedy „doba letu“)

Je analyzátozem, který vyniká vysokou propustností, výborným hmotnostním rozlišením, velkým rozsahem hmotností a možností paralelně detekovat.

Nevýhodou je jeho potřeba pulzní aparatury.

Tento analyzátor používáme i v našich experimentech, proto bude popsán podrobněji než výše uvedené.



Obrázek 15: ToF analyzátor.

Jak je možné vidět na Obrázku 15, do tubusu s analyzátozem vlétají napětím urychlené ionty, ty postupují skrze tubus a jsou zpomalovány a zpětně urychlovány pomocí elektrostatického zrcadla. Je logické, že těžší částice potřebují delší čas na zpomalení a zpětné urychlení. Pokud pocházejí částice z dostatečně krátkého pulzu, můžeme říct, že nejprve na detektor dopadají lehčí částice a až nakonec ty nejtěžší.

Dobu letu lze vyjádřit jednoduše. Nejprve kinetickou energii vyjádříme pomocí urychlovacího napětí:

$$qU = \frac{1}{2}mv^2 \quad (3.1)$$

kde q je náboj, U je napětí, m je hmotnost a v je rychlost částice. Rychlost můžeme vyjádřit jako podíl dráhy a času a dosadit do rovnice 3.1. Doba letu má potom tvar:

$$t = L\sqrt{\frac{m}{q} \frac{1}{2U}} \quad (3.2)$$

kde L je dráha letu. Je dobré znovu připomenout, že jsme schopni měřit pouze poměr hmotnosti a náboje (tedy dvojnásobně ionizované částice se budou jevit jako dvakrát těžší).

Hmotnostní spektrometr v ToFu je paralelní detekční analyzátor, který má vysokou propustnost iontů (25-90 %), vysoké hmotnostní rozlišení a nejvyšší praktický hmotnostní rozsah, ze všech SIMS detektorů.

3.3 Fyzikální princip metody

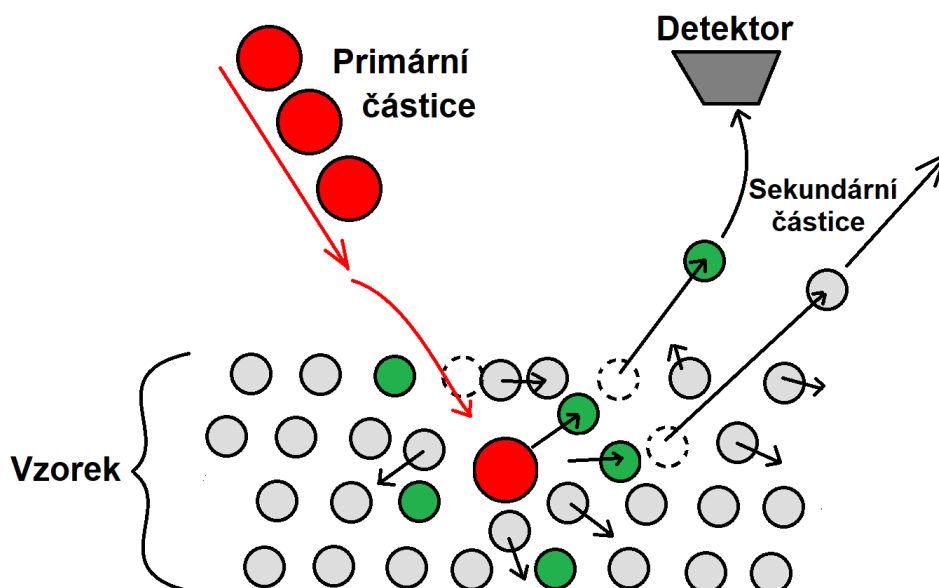
Metoda SIMS je stejně jako LEIS poměrně přímočarou metodou. Svazek iontů penetruje povrch vzorku a pomocí pružných a nepružných srážek odprašuje a ionizuje atomy nebo molekuly vzorku.

Funguje zde tzv. lineární kaskádový model. Tedy primární částice způsobí sérii srážek, která vede k odprašování částic (především z povrchu). Zatímco pružné srážky určují trajektorii částice a vyznačují se předáváním hybnosti, nepružné srážky vedou k vnitřním změnám, jako je třeba ionizace, nebo excitace.

Řadu pružných srážek si můžeme představit jako hru kulečnicku, kdy je energie předávána jednotlivými srážkami a vede až k vyrazení (odprašení) částice z povrchu (takováto série srážek je naznačena na Obrázku 16). V takovém případě hovoříme o kinetickém odprašování.

V případě, že částice nebo molekula opustí povrch na základě zpřetrhání vazeb s povrchem vinou excitací, tedy vlivem nepružných srážek, pak hovoříme o tzv. potenciálním odprašování. [13]

O tom, zda dojde k pružné, nebo nepružné srážce rozhoduje především účinný průřez (např. pro vysokoenergie částice jsou pravděpodobnější nepružné srážky). [15]



Obrázek 16: Kaskádový model SIMSu – šedé částice jsou neutrální, červené a zelené jsou ionizované.

Podobně jako v kapitole 2.2.1.1 můžeme pružné srážky (určující trajektorii částic) popsat klasickou Newtonovskou mechanikou. Bereme-li v úvahu, že jde obecně o izotropní prostředí, projektil předává hybnost do všech třech směrů. Simulace pro tento model ukazují, že:

- 1) až 90 % odprášených částic pochází z povrchu
- 2) nejčastější hodnota kinetické energie odprášených částic je přibližně rovna polovině povrchové vazebné energie částic
- 3) nejpravděpodobnějším úhlem, pod kterým částice opouští vzorek, je normála k povrchu [13]

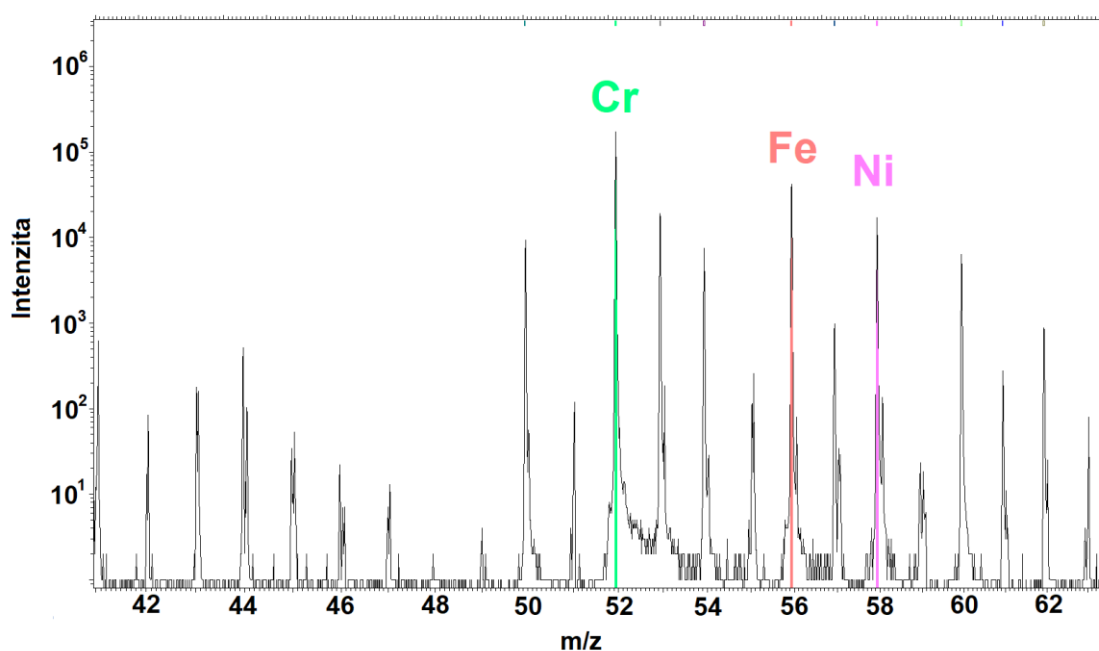
Lineární kaskádový model není jediným modelem, který procesy v SIMSu popisuje, je však i přes svoji jednoduchost dostatečným přiblížením. Další modely lze dohledat v literatuře, např. [13]

3.4 SIMS spektra, jejich popis a kvantifikace dat

V této kapitole si popíšeme jednotlivá spektra, která dostáváme při SIMS experimentech a jakým způsobem (pokud vůbec) můžeme získaná data kvantifikovat.

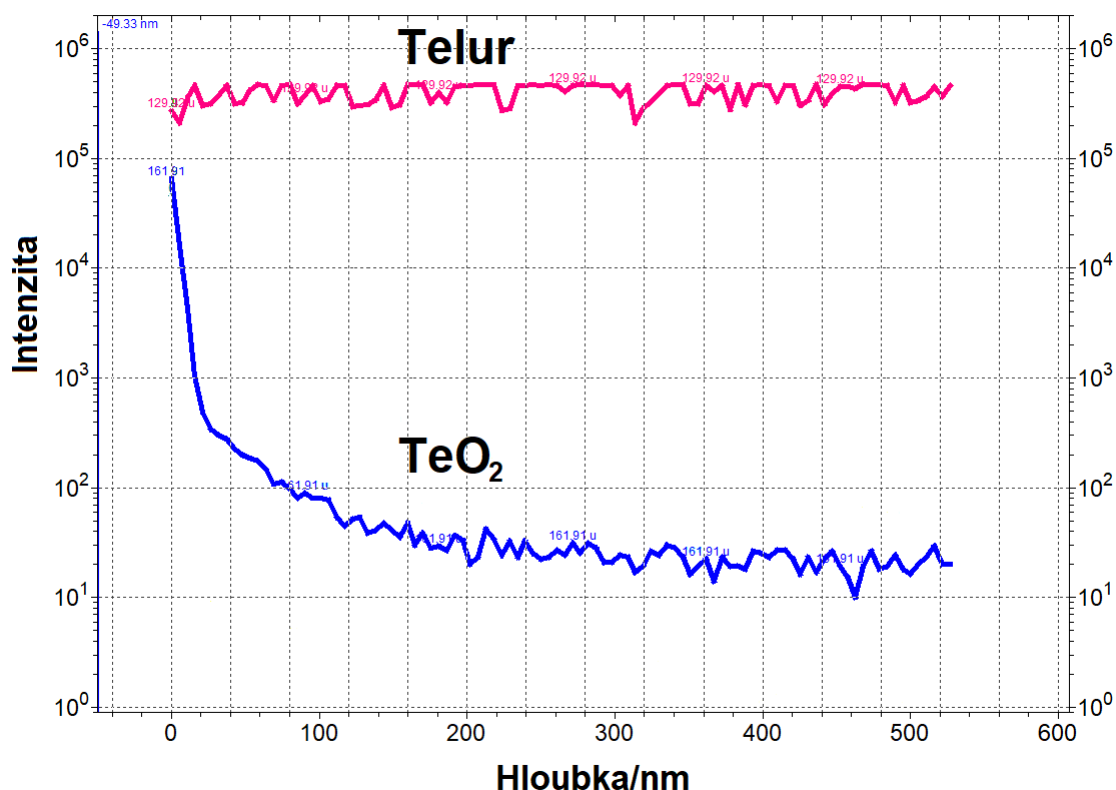
3.4.1 Spektra a jejich popis

Nejprve si představíme hmotnostní spektrum. Jak je možné vidět na Obrázku 17, hmotnostní spektrum nám ukazuje, kolik částic s určitou hmotností bylo zachyceno. Při vyhodnocování nejprve kalibrujeme spektrum podle píku prvku, o kterém s jistotou víme, že se nachází ve zkoumané sloučenině. Poté označíme, která část píku reprezentuje hledaný prvek a integrál tohoto píku nám popíše zastoupení prvku ve sloučenině. Je třeba si ale uvědomit, že nejde o kvantitativní data – signál každého prvku je totiž ovlivněn několika faktory, které jednoduchou kvantifikaci znemožňují. O tomto problému více v kapitole 3.4.2.



Obrázek 17: Hmotnostní spektrum SIMSu. Na snímku můžeme vidět vyznačené píky chromu, železa a niklu. S laskavým svolením pana Radka Holeňáka.

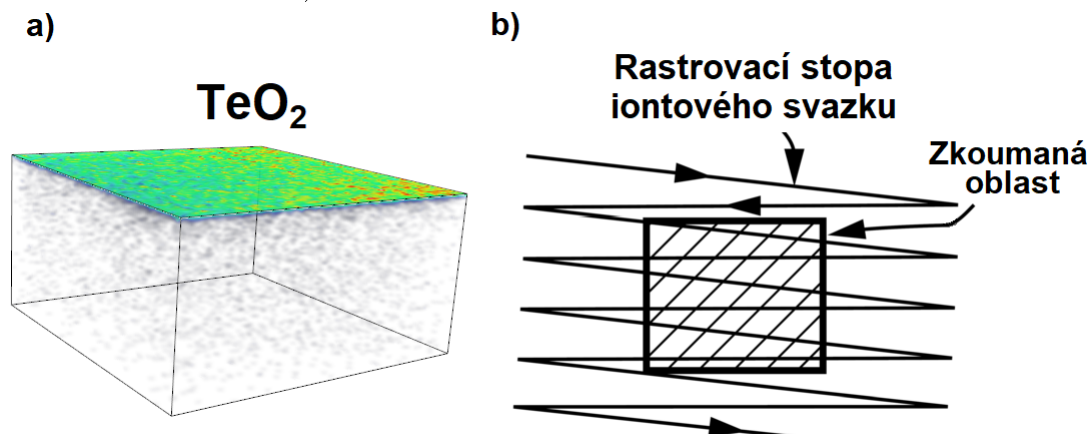
Dalším typem dat, který můžeme při měření SIMSem dostat, je hloubkový profil. V kostce jde o to, že jak postupně odprašujeme vzorek, s každým dalším skenem jdeme do větší hloubky. Pokud hodnotu integrálu píku daného prvku vyneseme v závislosti na hloubce, ze které údaj pochází, dostaneme hloubkový profil. Příklad hloubkového profilu můžeme vidět na Obrázku 18.



Obrázek 18: Hloubkový profil vzorku CdTe, kde povrch byl pokryt oxidem TeO_2 , jak je vidět s rostoucí hloubkou signál TeO_2 rychle klesá, zatímco signál samotného teluru zůstává konstantní. (Intenzita je v logaritmickém měřítku.)

Posledním typem dat, které při měření SIMSem dostáváme, jsou prostorové obrázky (primárně jde o 2D obrázky, z nichž lze ovšem vhodným složením dostat 3D obrázek). Ty lze vytvářet díky tomu, že iontový svazek rastruje povrch (viz Obrázek 19 b)). Tyto obrázky nám dávají informace o rozložení jednotlivých prvků ve vzorku a poskytují nám lepší přehled například o zrnech, tedy lokálně se vyskytujících se prvcích a sloučeninách. Příklad takového 3D zobrazení můžeme

vidět na Obrázku 19 a).



Obrázek 19: a) 3D obrázek obsahu TeO_2 v krystalu CdTe v závislosti na hloubce (stejný vzorek jako na Obrázku 18), b) Naznačení stopy iontového svazku při analýze vzorku, převzato a upraveno z [6].

3.4.2 Kvantifikace dat

Kvantifikování dat získaných SIMSem je poměrně obtížný a často neřešitelný problém. Abychom si mohli ukázat, jak se ke kvantifikaci přistupujeme, je třeba ukázat, jakými vztahy lze naměřená data vyjádřit.

Iontový výtěžek I_A prvku A lze vyjádřit pomocí následujícího vztahu

$$I_A = I_P \cdot Y \cdot P^\pm \cdot f \cdot C_A \quad (3.3)$$

kde I_P je intenzita primárního svazku, Y je odprašovací výtěžek, P^\pm je ionizační pravděpodobnost prvku A, f je faktor propustnosti přístroje a C_A je frakční koncentrace prvku A.

Zatímco I_P , Y a f můžou být změřeny, nebo spočítány, P^\pm závisí vždy na konkrétním prvku, konkrétní matici, ve které se nachází, a na zvolených iontech primárního svazku. Hlavním problémem s kvantifikací SIMSu je tedy divoce se měnící ionizační pravděpodobnost (pro ten samý prvek rozdíl až šest řádů).

Podíváme-li se na metodu z pohledu citlivosti, ukážeme si, že matricový efekt má i pozitivní dopady, které se při měření využívají. Faktory, které nejvíce ovlivňují citlivost SIMSu, jsou ionizační efektivita, míra odprašování, propustnost analytického systému a efektivita detektoru. A právě matricového efektu můžeme využít ke zvýšení ionizační efektivity užitím vhodných prvků jako Cs^+ či O^- . Tyto prvky výrazně ovlivňují tvorbu kladných či záporných iontů a tím, že s nimi odprašujeme, vlastně vytváříme matrice s těmito prvky, tedy využíváme matricového efektu ke zvýšení citlivosti přístroje.

Co se týče míry odprašování, ta nám říká, že čím více materiál odprašujeme, tím víc zaznamenáváme sekundárních iontů. Tedy zvýšením hustoty primárního svazku, zvýšíme skrze větší odprašování i citlivost.

Naproti tomu, když se na SIMS podíváme z pohledu rozlišení, dostáváme lepších výsledků za použití nižších energií.

Požadavky na vysoké rozlišení i citlivost si tedy odporují – nízká energie zajišťuje lepší rozlišení, ale znamená i menší hustotu svazku a tím pádem i nižší citlivost (v případě, že nechceme analýzou trávit příliš dlouhý čas). [16]

Ukázali jsme tedy, že matricový efekt může mít pozitivní efekt na citlivost přístroje. V případě kvantifikace ovšem představuje překážku.

Nejrozšířenější metodou kvantifikace SIMS dat je použití tzv. relativního citlivostního faktoru (RSF z *angl.* Relative Sensitivity Factor).

Používá se ke kvantifikaci nečistot, které jsou ve vzorku obsaženy méně, než 1 % (v opačném případě už není zanedbatelný jejich vliv na matrice).

$$\frac{I_m}{C_m} = \text{RSF}_i \frac{I_i}{C_i} \quad (3.4)$$

kde I_m a C_m (resp. I_i a C_i) jsou intenzita a koncentrace matricového prvku m (resp. nečistoty i) a RSF_i je relativní citlivostní faktor pro nečistotu i .

Při analýze stopových prvků předpokládáme, že koncentrace matrice C_m je konstantní. Spolu s RSF_i nám potom dává praktičtější RSF

$$\text{RSF} = C_m \text{RSF}_i = \frac{I_m}{I_i} C_i \quad (3.5)$$

a koncentraci prvku i pak vyjádříme jako

$$C_i = \frac{I_i}{I_m} \text{RSF} \quad (3.6)$$

RSF pro nečistotu i může být spočítáno i za pomoci referenčního vzorku, do kterého implantovali známé množství nečistoty

$$\text{RSF} = \frac{\phi I_m t}{d \int I_i} \quad (3.7)$$

kde ϕ je dávka implantované nečistoty, t je celkový čas odprašování, d je hloubka kráteru a $\int I_i$ je intenzita nečistoty integrovaná přes hloubkový profil.

Abychom mohli použít referenční vzorky musí být splněny tyto podmínky:

- 1) Vzorek i referenční vzorek musí mít stejnou matricovou kompozici.

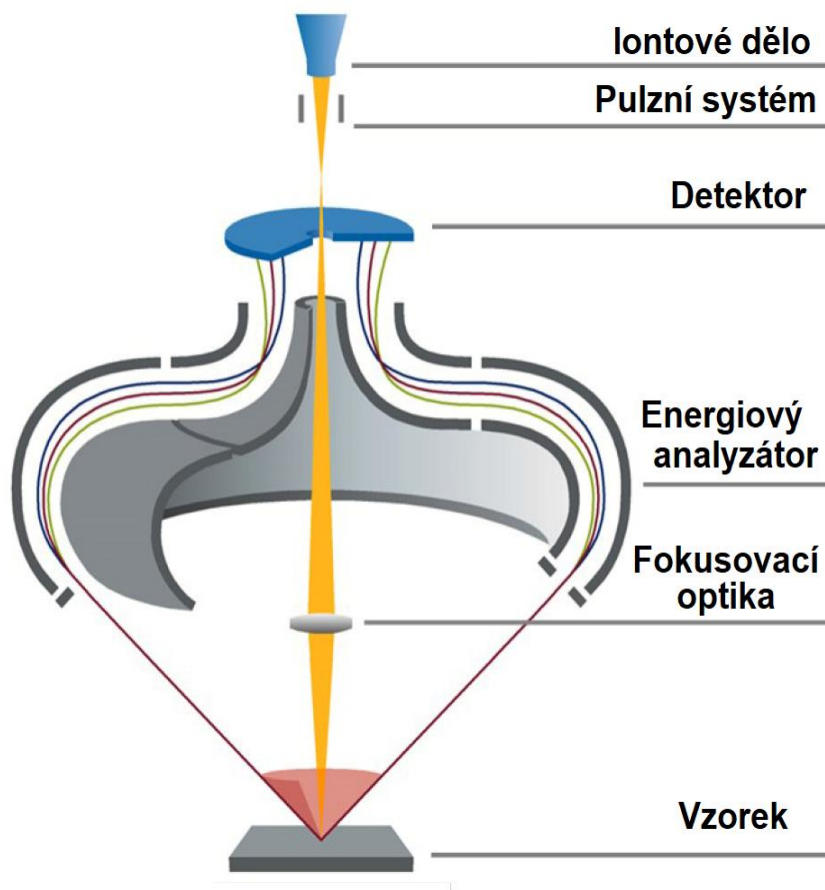
- 2) Matrice používané pro referenční vzorky musí být homogenní, aby bylo možné zopakovat dopování v jiných částech vzorku.
- 3) Musí být zvolena vhodná implantační dávka a energie.

Krom RSF faktoru, můžeme ke kvantifikaci dat použít i prosté referenční vzorky. Musí však jít o vzorky se stejnou matricí, jako zkoumaný vzorek a známou koncentrací prvků. To jsou podmínky, které se dají zřídka splnit. Proto občas nezbývá než užít jiných spektrometrických metod k alespoň částečné kvantifikaci dat. [16]

4 Experimentální sestavy

4.1 LEIS – Qtac¹⁰⁰

Veškeré experimenty měřené LEIS metodou probíhaly na středoevropském technologickém institutu (CEITEC) na přístroji Qtac¹⁰⁰ od firmy IONTOF.



Obrázek 20: Schéma přístroje Qtac¹⁰⁰ společnosti IONTOF, převzato a upraveno z [17].

Jak můžeme vidět na Obrázku 20, plyn je nejprve ionizován a poté emitován z iontového děla (ionizace, viz kapitola 2.2.3.1, probíhá pomocí elektronově srážkového zdroje, kde katodou je wolframové vlákno potažené iridiem), zde svazek prochází skrze pulzní systém a elektrostatické čočky až na vzorek. Na vzorku se ionty rozptylují do všech možných úhlů, ty, které se rozptýlí pod azimutálním úhlem 145° v plném polárním úhlu, zachytáváme pomocí dvojité toroidního analyzátoru. Skutečnost, že detekujeme částice v plném polárním úhlu nám umožňuje i při detekci částic v rozmezí $1\text{--}2^\circ$ dostat uspokojivý výtěžek – tím

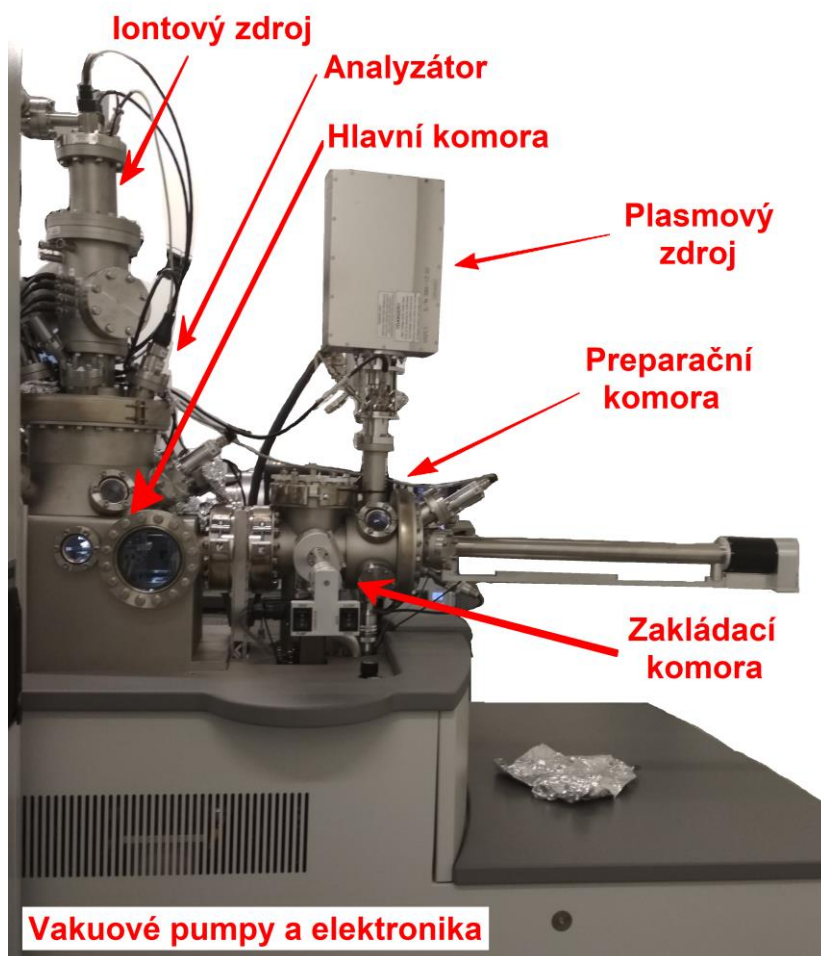
zvyšujeme energiové rozlišení. [5]

Ve chvíli, kdy částice vstupuje do analyzátoru, nejprve dochází k selekci projektilů, které přilétají pod požadovaným úhlem, sérií aperturních clon. Poté jsou částice rozděleny podle energií a urychleny pomocí tzv. pass energy.

Částice, jejichž energie se nachází v právě měřeném rozsahu energií, je skrze optiku v analyzátoru dovedena až na detektor. Zmíněný rozsah energií je daný hodnotou pass energy a dovoluje přístroji měřit najednou poměrně široké pásmo energií. Částice s energií z tohoto pásma dopadají na pozici zaznamenávající detektor. Částice, které nemají požadovanou energii, jsou analyzátozem vyřazeny. Celé měření probíhá v ultravysokém vakuu (UHV z *angl.* Ultra High Vacuum) tedy za tlaků nižších, než 10^{-7} Pa. Vzhledem k extrémní citlivosti přístroje na nejsvrchnější atomovou vrstvu jsou takto nízké tlaky nezbytné, protože je to právě povrch, který se kontaminuje jako první. Dalším problémem je i poměrně malý výtěžek rozptýlených iontů, který by se za nižšího tlaku ještě snižoval.

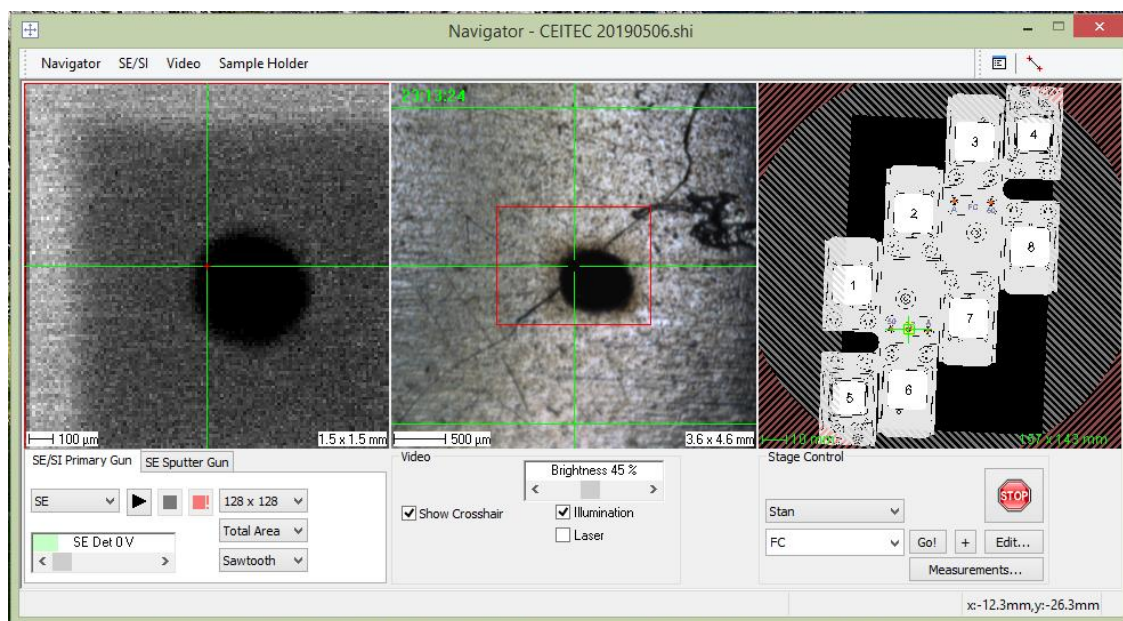
Při pokusech se pro měření užívá proudu mezi 1-50 nA, při odprašování můžou být i větší (až 200 nA). [18]

Na Obrázku 21 můžeme vidět celé zařízení Qtac¹⁰⁰ – sestává se ze základací komory, preparační komory a plasmového zdroje (umožňujícího kyslíkové, nebo vodíkové leptání), hlavní komory a iontového zdroje. Vakuové pumpy a ostatní hardware se nachází pod přístrojem. Celý přístroj je pak součástí UHV-Clusteru, tedy soustavě přístrojů, mezi nimiž lze přenášet vzorky, aniž by je bylo nutné vystavit atmosféře.



Obrázek 21: Zařízení Qtac¹⁰⁰ ve výzkumném centru CEITEC.

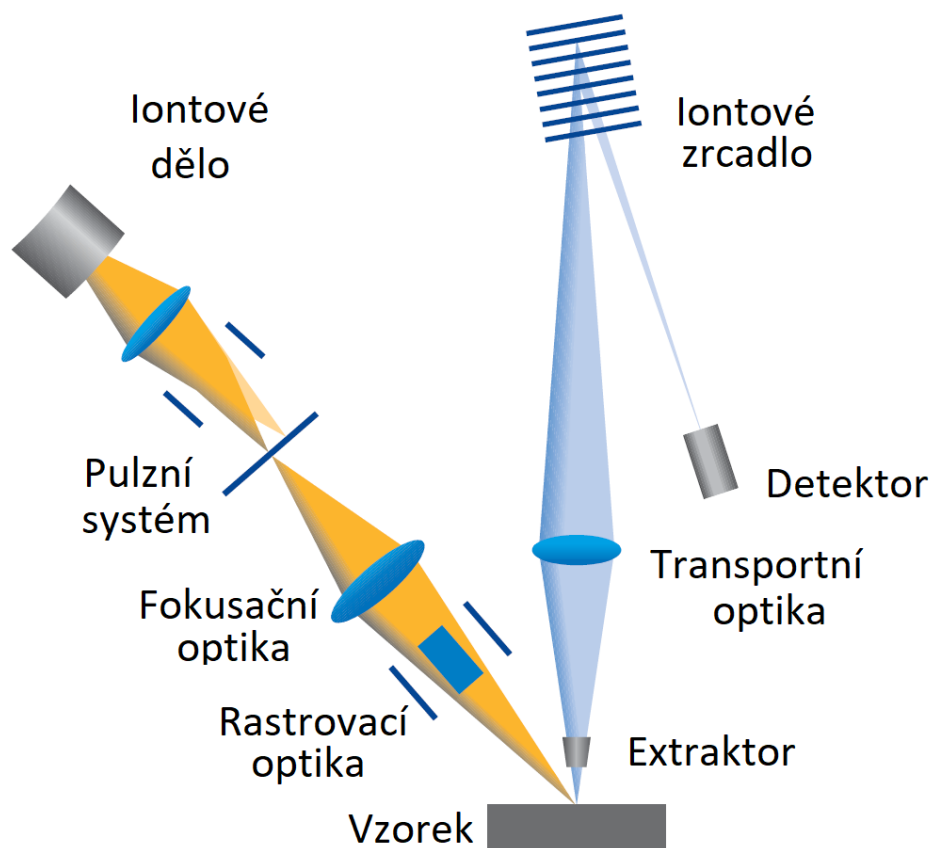
Uvnitř přístroje lze manipulovat vzorky na paletkách, které umožňují měřit vzorky o velikosti až cca 2x3 cm. Tyto paletky se umísťují na stolek, který pojme až osm paletek (viz Obrázek 22)



Obrázek 22: Uživatelské rozhraní zařízení Qtac¹⁰⁰, konkrétně ovládání stolku a zobrazování pomocí sekundárních elektronů.

4.2 TOF.SIMS⁵

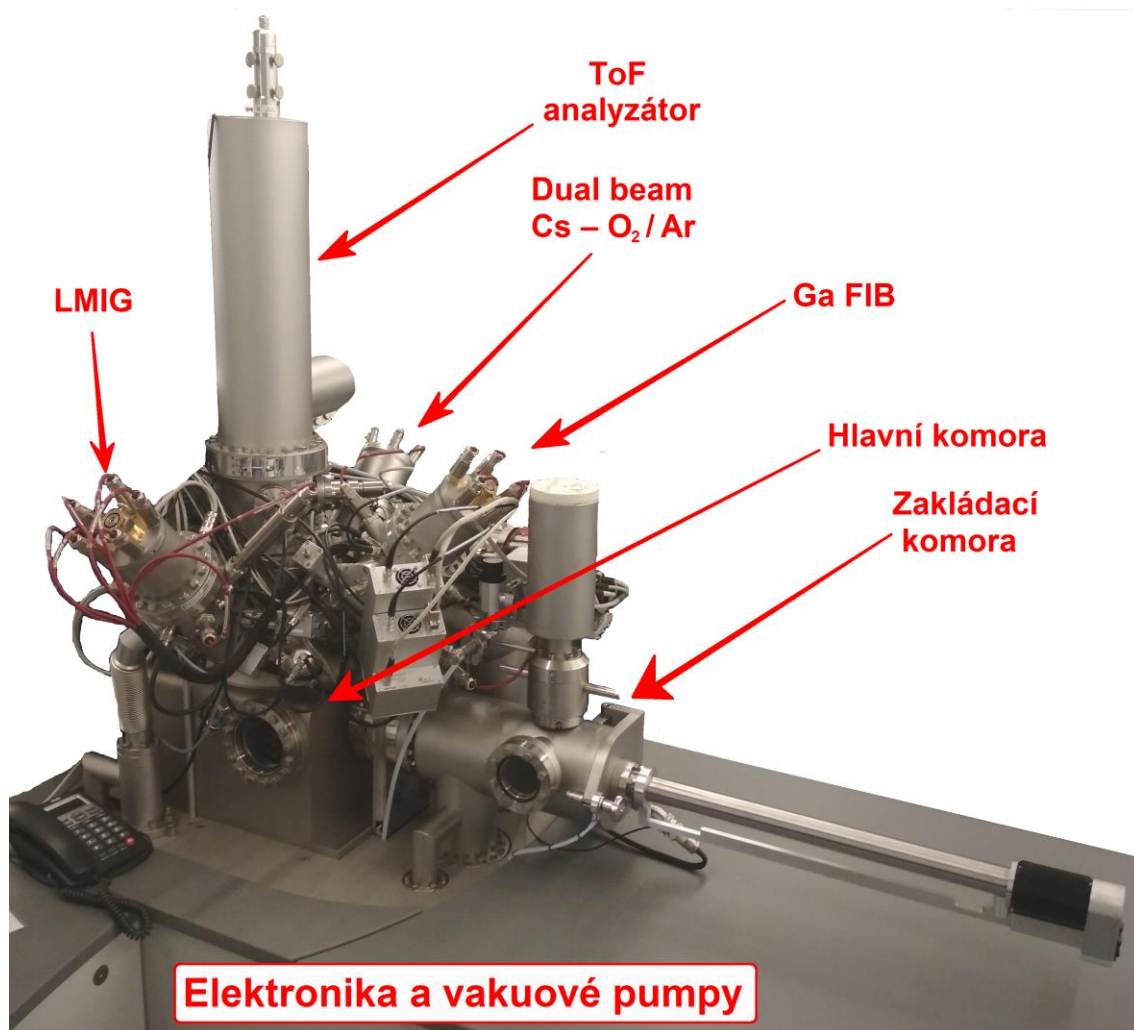
Veškeré experimenty měřené metodou SIMS byly měřeny na přístroji TOF.SIMS⁵ na středoevropském technologickém institutu (CEITEC). Tento přístroj stejně jako Qtac¹⁰⁰ pochází od firmy IONTOF.



Obrázek 23: Schéma přístroje TOF.SIMS⁵ firmy IONTOF [19].

Na Obrázku 23 můžeme vidět schéma používané experimentální sestavy. Plyn je nejprve ionizován a skrze pulzní systém a fokusační a rastrovací optiku emitován na vzorek. Zde dochází k odprášení vzorku, přičemž odprášené částice jsou nasáty pomocí extraktoru a přes transportní optiku se dostávají do analyzátoru užívajícího doby letu (ToF z *angl.* Time of Flight), kde jsou rozseparovány a postupně dopadají na detektor.

Zařízení můžeme vidět na Obrázku 24.



Obrázek 24: Zařízení ToF-SIMS⁵ ve výzkumném centru CEITEC.

Naše experimentální sestava se sestává ze základací a hlavní komory, galliového fokusovaného iontového svazku (FIB z *angl.* Focused Ion Beam), LMIGu, duálního svazku (umožňuje emitovat cesium, kyslík anebo argon) a ToF analyzátoru. Vakuová technika a další hardware se nachází ve stole pod přístrojem.

Protože obě zařízení pochází od firmy IONTOF je uživatelské rozhraní v zařízení ToF-SIMS⁵ skoro totožné s rozhraním v Qtac¹⁰⁰ (viz kapitola 4.1).

5 Matricové prvky a AlGaN

5.1 Matricové prvky

V některých sloučeninách se nějakým způsobem projevuje tzv. matricový efekt⁴. Co ale vlastně tenhle pojem znamená? Jde o obecný název pro jevy, při kterých při analýze některého prvku hraje roli okolí (matrice).

Tedy atom prvku vykazuje z pohledu spektrometrické metody jiné vlastnosti, než jaké by vykazoval, kdyby byl obklopen jinými prvky. Může mít jinou ionizační pravděpodobnost, jinou pravděpodobnost odprášení, může být ostatními prvky fyzicky nebo jinak stíněn, může měnit pravděpodobnost chemických reakcí, nebo i elektrické vlastnosti látek.

Problémem matricového efektu je, že nemusí být lineární. To znamená, že i poměrně malé množství jednoho prvku (několik procent) může způsobit velké skokové změny ve vlastnostech okolních prvků. Ale opačně, po této skokové změně už se zvyšováním objemu prvku v látce nemusí vlastnosti měnit o moc.

Tato nejistota nám znemožňuje brát data získaná metodami náchylnými k matricovým efektům jako kvantitativní, nebo přímo kvantifikovatelná.

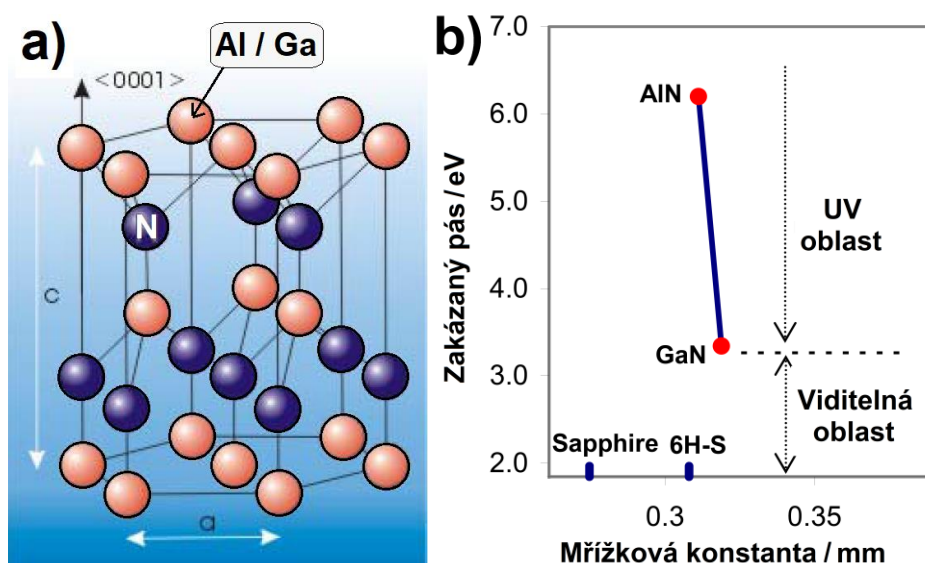
Mezi sloučeniny, které se vyznačují matricovými efekty se řadí i aluminium gallium nitrid – AlGaN.

5.2 AlGaN

Aluminium gallium nitrid (AlGaN) je vlastně sloučeninou nitridu hlinitého, AlN, a nitridu gallitého, GaN. Dá se tedy zapsat i ve tvaru AlN/GaN či $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, kterýžto zápis ukazuje, že v chceme-li zvýšit objem gallia ve vzorku, bude to na úkor hliníku a vice versa.

Termodynamicky stabilní strukturou je hexagonální wurtzitová struktura (viz Obrázek 25 a)). [20]

⁴ V české literatuře se objevuje i anglický ekvivalent – matrix effect.



Obrázek 25: a) Wurtzitová struktura AlGaInu. Převzato a upraveno z [20] b) Velikost zakázaného pásu AlGaInu v závislosti na mřížkové konstantě. Převzato a upraveno z [16].

V GaN strukturách se začlenění Al používá pro nastavování šířky zakázaného pásu ($E_g(\text{GaN}) = 3.4 \text{ eV}$, $E_g(\text{AlN}) = 6.2 \text{ eV}$), viz Obrázek 25 b).

AlGaIn má široké využití jako zdroj nebo detektor UV záření, či do vysokonapěťových a vysokoteplotních elektrosoučástek. Jako zdroj je vysoce efektivní a má dlouhou životnost.

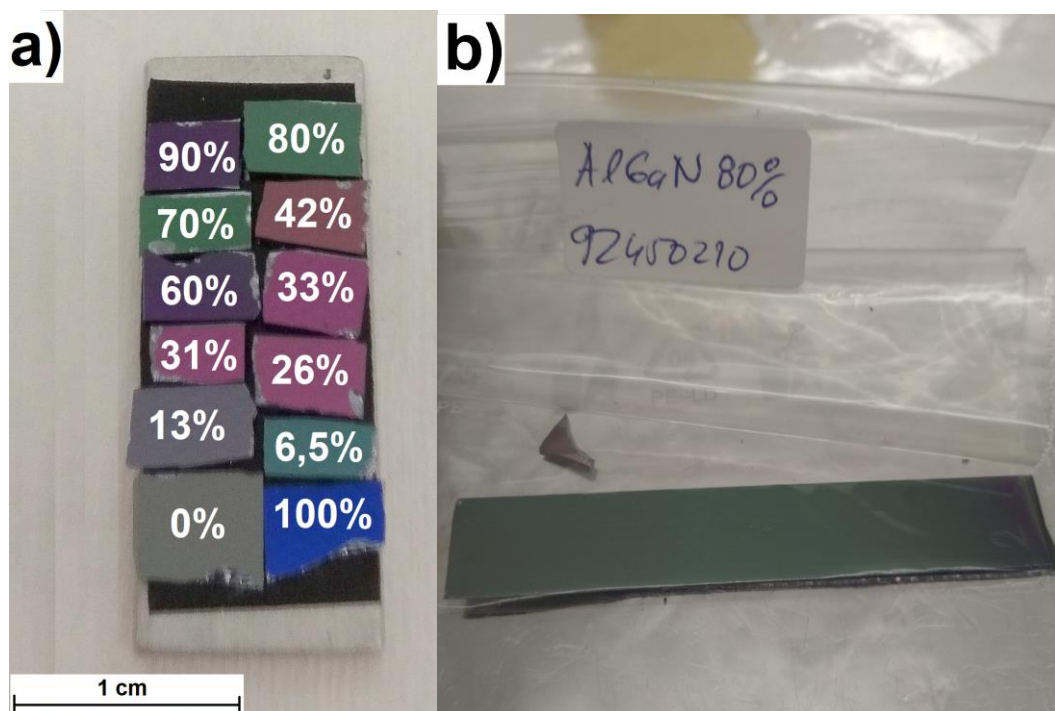
UV emitory najdou využití např. pro biochemickou detekci či jako detektor UV záření, který není rušen zářením ze Slunce (díky dostatečnému zakázanému pásu detekuje až hluboké UV záření, které je rozptýleno ozonovou vrstvou) a má proto výbornou citlivost. [16]

6 Experimentální část

V experimentální části budou podrobně popsány provedené experimenty a vyhodnocena získaná data.

6.1 Příprava vzorků

Vzorky AlGaIn o různých koncentracích, které jsme v experimentech použili, nám poskytla firma ON Semiconductor.



Obrázek 26: a) Vzorky AlGaIn s označením obsahu hliníku v látce b) Jeden ze vzorků v původní podobě.

Jde o AlGaIn připravený metodou chemické depozice z plynné fáze organokovových prekurzorů – MOCVD (z *angl.* Metalorganic Chemical Vapour Deposition) na křemíkových deskách.

Pro zajištění stejných podmínek při měření a při manipulaci byly všechny vzorky umístěny na jednu paletku za použití uhlíkové lepicí pásky určené do UHV (viz Obrázek 26a)). Je třeba poznamenat, že označení vzorků je pouze orientační. Koncentrace hliníku (0 % odpovídá GaN, 100 % odpovídá AlN) na nich byla zjištěna pomocí energiově disperzní spektroskopie – EDX (z *angl.* Energy-

Dispersive X-ray Spectroscopy). Konkrétní hodnoty jsou k nahlédnutí v Tabulce 1:

Tabulka 1

Označení	0%	6,5%	13%	26%	31%	33%	42%	60%	70%	80%	90%	100%
Obsah Al (EDX)/%	0	6,5	12,8	25,7	31,2	33,1	39,7	58,8	70	78,7	84,3	99,5

6.2 Měření LEIS

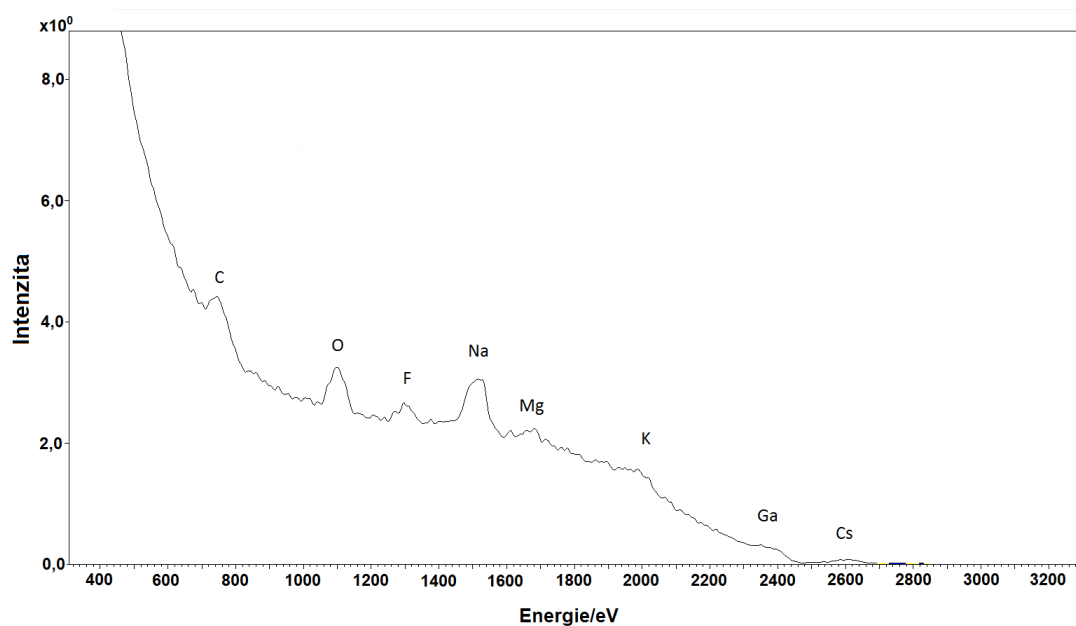
Nejprve si uvedeme, jaké nastavení přístroje jsme při měření použili (viz Tabulka 2). Protože se ve spektrech vyskytuje i dusík, byly pro měření použity ionty helia.

Tabulka 2

Použitý projektil	Energie/eV	Proud/nA	Dávka/(částic/cm ²)	Stopa/μm	Tlak/mbar
He	3000	5	5x10 ¹⁵	300x300	5x10 ⁻⁹

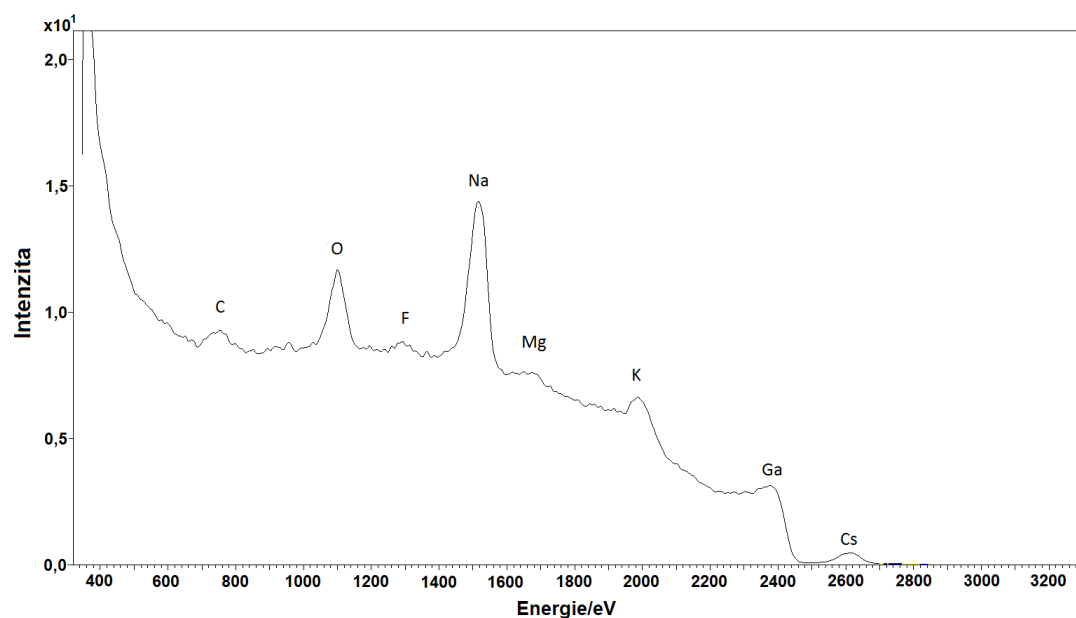
Měření pomocí nízkoenergieové iontové rozptylové spektrometrie si žádá velkou čistotu povrchu (kvůli své unikátní povrchové citlivosti). Tento požadavek se nám však nepodařilo naplnit, protože jsme vzorky připravovali a přenášeli za atmosférického tlaku.

Jen pro představu, na Obrázku 27 je spektrum naměřené na povrchu vzorku „0%“, tedy pro případ, kde by mělo být pouze gallium a dusík.



Obrázek 27: Spektrum naměřené na vzorku „0%“ pomocí heliových iontů.

Na spektru je patrné silné znečištění uhlovodíky, kontaminace sodíkem, hořčíkem, draslíkem, fluorem a cesiem, které vzorek kontaminovaly pravděpodobně, když byly v komoře (v SIMSu se cesiem odprašuje a vzorky byly před měření LEISem v komoře SIMSu).



Obrázek 28: Spektrum vzorku „0%“ po čištění atomárním kyslíkem.

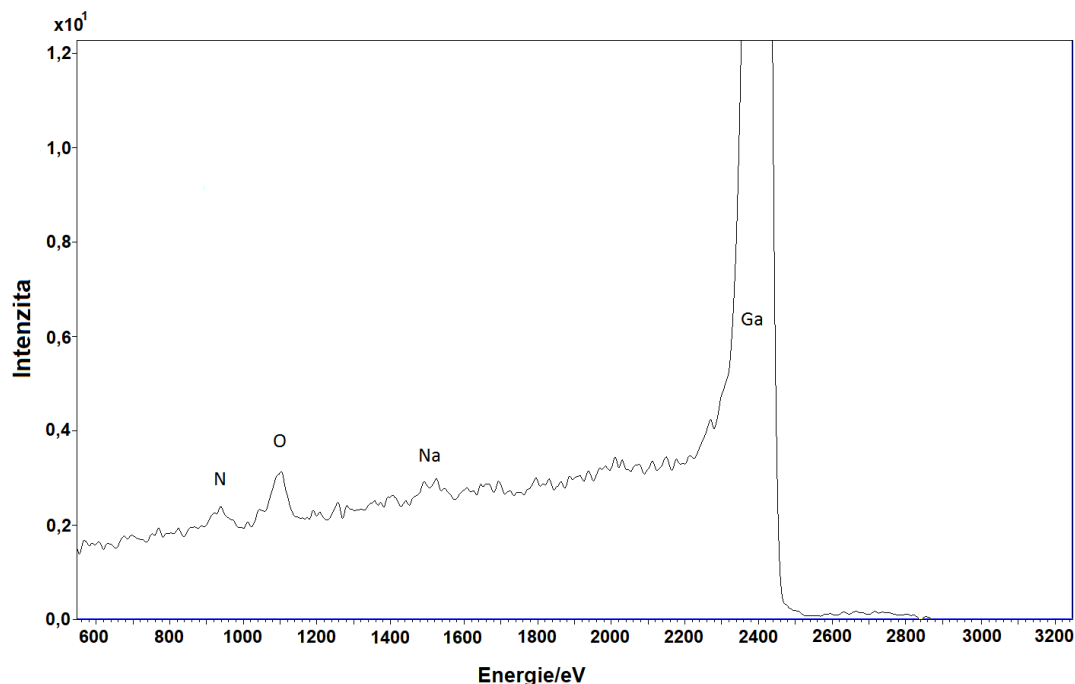
Pro odstranění uhlovodíků jsme vzorek 20 minut čistili molekulárním kyslíkem. Výsledek je patrný na Obrázku 28. Nezanedbatelným způsobem vzrostly píky jednotlivých prvků, ale nedokázali jsme odstranit anorganické nečistoty. Proto bylo jako další postup pro vyčištění povrchu určeno odprašování povrchu.

Odprašování povrchu však s sebou nese určitá rizika. Může se tu totiž projevovat preferenční odprašování – proces, kdy je jeden prvek odprašován snadněji než jiný – a můžeme tedy při odprašování měnit stechiometrii vzorku. Také porušíme veškerou strukturu, ve které se vzorek nacházel – odprašováním vytvoříme na povrchu (nebo spíš na dně odprašovaného kráteru) mixovanou vrstvu.

Nejprve proto by zvoleno odprašování menší dávkou neonu (20 nA po dobu 7 minut – což odpovídá hloubce přibližně 0,5 nm). Po tomto odprašování sice signifikantně vzrostl pík gallia a konečně se také objevil pík dusíku, ale spektrum bylo stále plné kontaminací.

Proto jsme zvolili odprašování argonem o větší dávce (160 nA po dobu 4 minut – tj. přibližně do hloubky 7 nm).

Za těchto podmínek už jsme dokázali odprašit většinu nečistot a galliový pík se stal ve spektru dominantním (viz Obrázek 29).

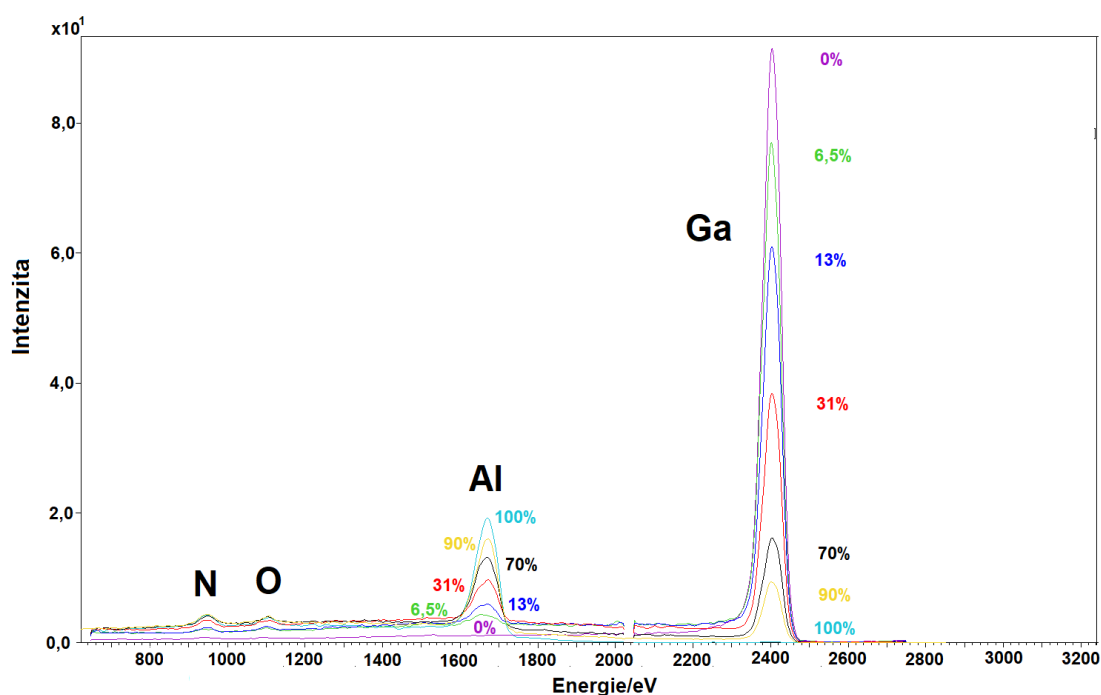


Obrázek 29: Spektrum vzorku „0%“ po argonovém odprašování. Z galliového píku byla vyobrazena pouze část, aby byly ostatní píky vůbec viditelné.

Je vidět, že téměř všechny nečistoty byly odprašeny. Při delším odprašování se ukazuje, že zatímco sodík se dá odprašit zcela, kyslík je ve vzorku stále viditelný i ve hloubce větší než dvacet nanometrů (pozn. chronologicky vzato bylo nejprve provedeno odprašování argonem a až později zkoušeno, zda stačí kyslíkové pouze leptání, které s naší aparaturou nelze provádět lokálně, pík kyslíku tedy nepochází z leptání). To by znamenalo buď kontaminaci vzorku například už při depozici, nebo zbytkový kyslík v komoře (protože později při měření čistého hliníku pro kalibraci žádný kyslíkový pík viditelný, lze předpokládat, že jde o první variantu, to souhlasí i s [16]).

Dokázali jsme se tedy zbavit všech nečistot, kterých bylo možno se zbavit a na všech dvanácti vzorcích naměřili spektra.

Jak se postupně měnili píky hliníku a gallia můžeme vidět na Obrázku 30 (pro přehlednost byla vybrána jen některá spektra).



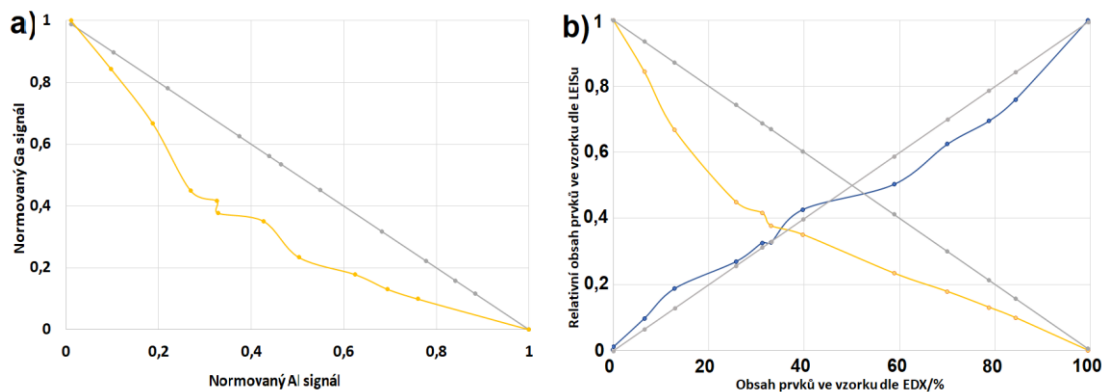
Obrázek 30: Spektra vzorků „0%“, „6,5%“, „13%“, „31%“, „70%“, „90%“ a „100%“.

Je vidět, že čím víc jeden prvek klesá, tím víc, ten druhý roste. To odpovídá předpokladům, ale dává nám to zatím pouze kvalitativní, ne kvantitativní popis. Pro kvantitativní popis je třeba vyjádřit integrály pod jednotlivými píky a vynést vzájemné závislosti signálu těchto prvků.

Integrály píků jsme počítali přímo ve vyhodnocovacím programu LEISu. Ten nám umožňuje zvolit velikost a tvar pozadí (pozadí u některých píků je lineární, někdy

jde o exponenciální pokles a například krajní galliový pík se fituje pomocí tzv. error funkce).

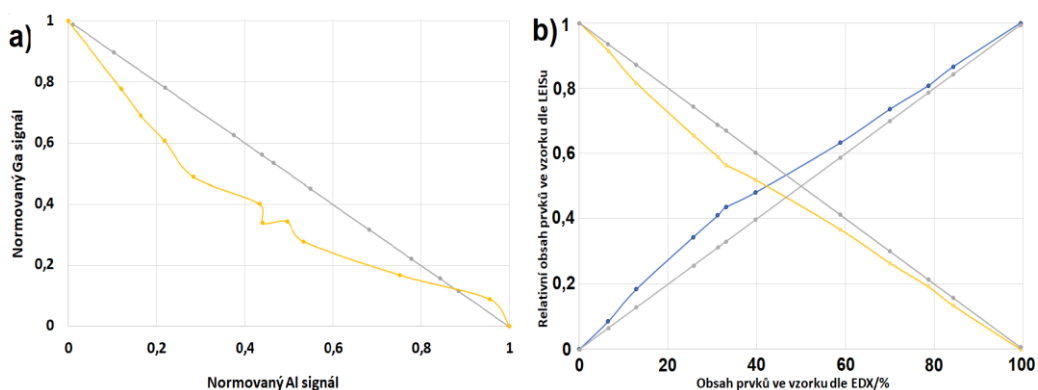
Vyhodnocená data jsme vynesli do grafů na obrázku 31 a) a b).



Obrázek 31: a) Vzájemná závislost signálů Ga a Al (pro přehlednost normovaných k jedničce), šedá křivka je předpokládaná závislost, žlutá křivka je naměřená závislost b) Porovnání dat z LEISu s daty z EDX, modrá a žlutá jsou po řadě normované signály hliníku a gallia.

Podle grafů se zdá, že skutečnost neodpovídá předpokladům. Nesmíme ovšem zanedbat kyslík, který je také na povrchu. Když vezmeme v úvahu, že hliník přibližně odpovídá předpokladům, můžeme vyslovit tuto domněnku: hliník tvoří na povrchu sloučeniny s kyslíkem a kyslík potom stíní gallium (domněnku tvorby oxidů hliníku na povrchu podporuje fakt, že s rostoucím signálem hliníku roste i signál kyslíku). Potom ale potřebujeme určit, jak velkou část povrchu zaujímá kyslík. Pomocí dřívějších měření na oxidu ceru jsme signál kyslíku kvantifikovali a přičetli odpovídající podíl k signálu gallia. Výsledek můžete vidět na Obrázku 32 a).

Další skutečnost, kterou je třeba zohlednit, je teoretické rozložení prvků ve vzorku, tedy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. To předpokládá, že v součtu je obsah gallia a hliníku konstantní. Tohoto předpokladu lze dosáhnout tím, že signály vynásobíme koeficientem, který zaručí, že v každém okamžiku se bude součet normovaných signálů rovnat jedné. Potřebu takové úpravy můžeme vysvětlit tím, že v některých případech klesne celkový signál z důvodu jiné drsnosti povrchu nebo nabíjení vzorku (AlN má dost velký zakázaný pás, aby byl zařazen mezi izolanty).

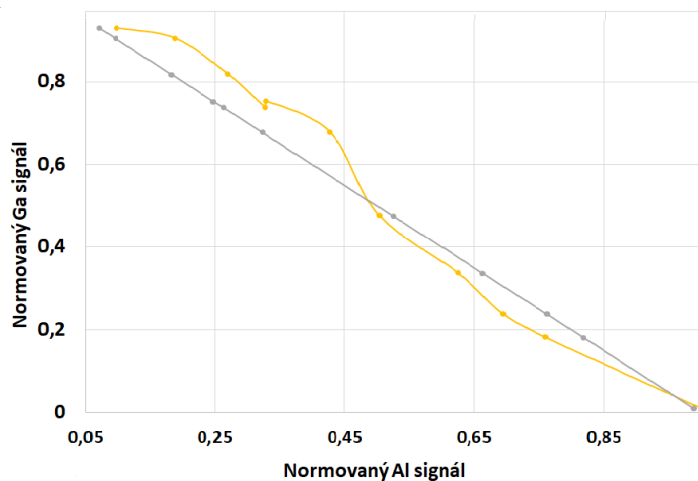


Obrázek 32: a) Vzájemná závislost signálů Ga (s přičteným kyslíkovým signálem) a Al (pro přehlednost normovaných k jedničce), šedá křivka je předpokládaná závislost, žlutá křivka je naměřená závislost b) Porovnání dat z LEISu (po korekci) s daty z EDX, šedé křivky jsou předpokládané závislosti, modrá a žlutá jsou po řadě normované signály hliníku a gallia.

Na Obrázku 32 b) vidíme, že závislosti už poměrně dobře odpovídají předpokladům.

Na tomto příkladě je krásně vidět, že LEIS je schopný poskytnout kvantitativní data, ale potřebuje k tomu velmi dobře připravené vzorky. Kontaminace (a jejich odstraňování pomocí odprašování) mohou totiž zamíchat stechiometrii takovým způsobem, že jednoduchá kvantifikace není možná.

Existují ale i způsoby, jak dostat informace tolik nepoznamenané odprašováním. Například když vezmeme informace z hlubších vrstev (viz kapitola 2.2.2). Nebereme tedy integrál zpod píku, ale až z pozadí za píkem (v nižších energiích).



Obrázek 33: a) Vzájemná závislost signálů Ga a Al (při použití informací z větší hloubky), šedá křivka je předpokládaná závislost, žlutá křivka je naměřená závislost.

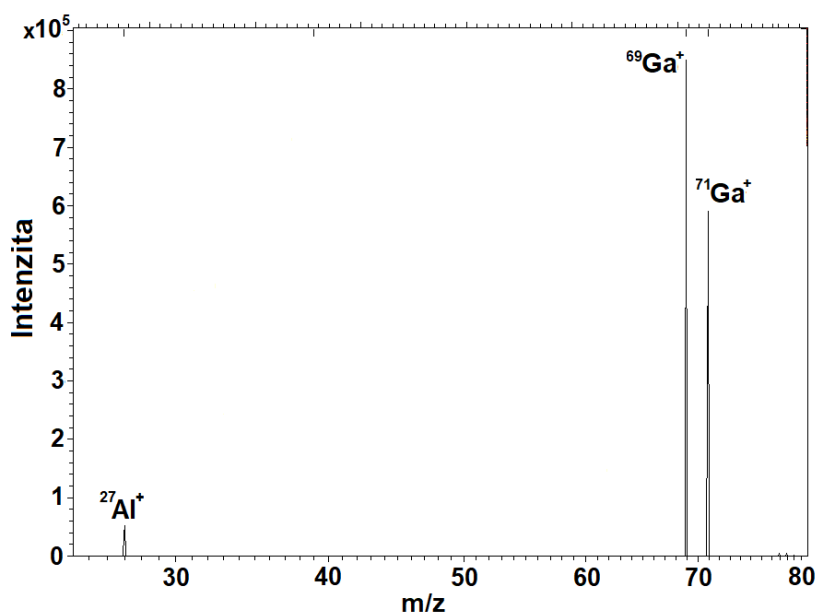
Vidíme, že když bereme data tolik nepostižená odprašováním, dostáváme výsledky dobře odpovídající předpokladu.

6.3 Měření SIMS

Při měření SIMSem jsme nastavili podmínky tak, aby nejvíce odpovídaly měřením LEISu. Odprašovali jsme argonovým svazkem tak, aby byl kráter stejně hluboký, jako při měření LEISem a zároveň nebyla výrazně zvyšována ionizační pravděpodobnost (jako by tomu bylo při odprašování cesiem nebo kyslíkem). Snažili jsme se tedy co nejvíce potlačit matricový efekt a zároveň uskutečnit měření, které bude nejsnadněji porovnatelné s měřením LEISu.

Měření probíhala tak, že byl vzorek nejprve odprašen pomocí dual-beam systému projektilů Ar^+ při urychlovacím napětí 2 keV. Poté bylo dělem LMIG projektily Bi_3^{++} analyzováno dno odprašovaného kráteru. Měření probíhalo v režimu „noninterlaced“, tedy nejprve proběhlo odprašení a poté analýza (v režimu „interlaced“ probíhá analýza ihned po odprašení každé části kráteru při rastrování).

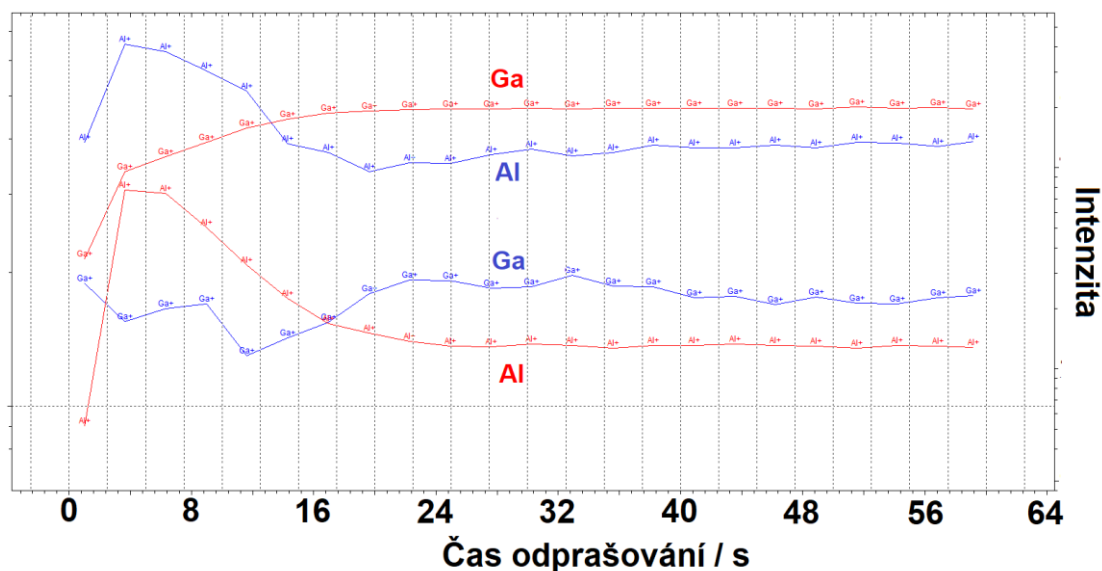
Na Obrázku 34 je spektrum vzorku „6,5%“. Je vidět, že se gallium ve vzorku vyskytuje ve dvou izotopech a co se píků týče, signifikantní je pouze gallium a hliník.



Obrázek 34: Spektrum vzorku „6,5%“ změřené pomocí Bi_3^{++} po argonovém odprašování.

Spektrum na Obrázku 34 je bráno z hloubky přibližně 10-20 nm, tedy ze srovnatelné hloubky, v níž bylo měřeno LEISem (zároveň bylo v hloubkových profilech potvrzeno, že v této hloubce je obsah prvků stabilní viz níže).

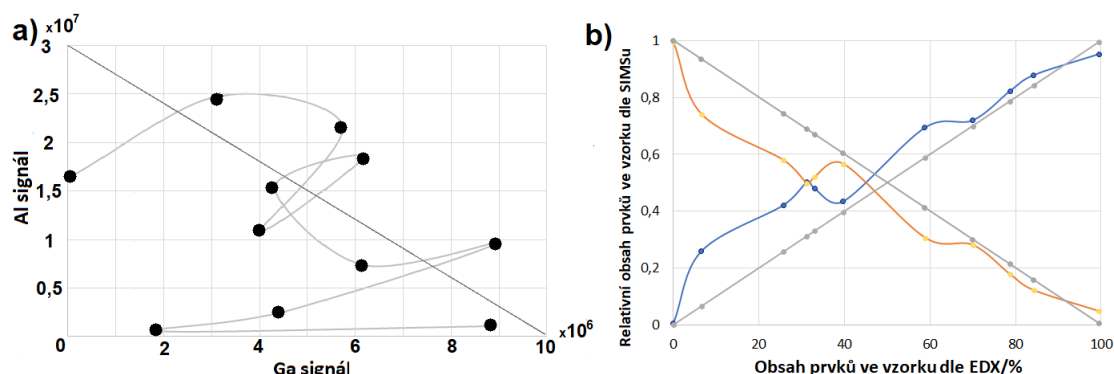
Na Obrázku 35 a) a b) můžeme vidět hloubkové profile vzorků „42%“ a „60%“. Signály prvků dodržují vzájemné vztahy ve smyslu, že zastoupenější prvek má vyšší signál než ten méně zastoupený.



Obrázek 35: Hloubkové profile vzorků „42%“ (červené křivky) a „60%“ (modré křivky), data do vyhodnocovaných spekter jsou brána přibližně od třicáté do šedesáté sekundy (to odpovídá hloubce deset až dvacet nanometrů). Spektra byla normována tak, že byly celkové výtěžky postaveny do rovnosti, křivky tedy ukazují relativní poměr k celkovému výtěžku při daném měření.

Na Obrázku 36 a) můžeme vidět graf závislosti signálů hliníku a gallia. Na první pohled je zřejmé, že v SIMSu takovéto grafy (vzhledem k měnícím se ionizačním pravděpodobnostem při různých měřeních, a tedy různým výtěžkům pro jednotlivé vzorky) nemá smysl dělat.

Na Obrázku 36 b) vidíme porovnání dat ze SIMSu s daty z EDX. Byla zde použita stejné korekce jako na data z LEISu na Obrázku 32 b), ale nepodařilo se zde dosáhnout stejných výsledků, a to i přes to, že byl vzorek za cenu nižší citlivosti odprašován argonem a nebylo tedy „uměle“ přispíváno k maticovému efektu.

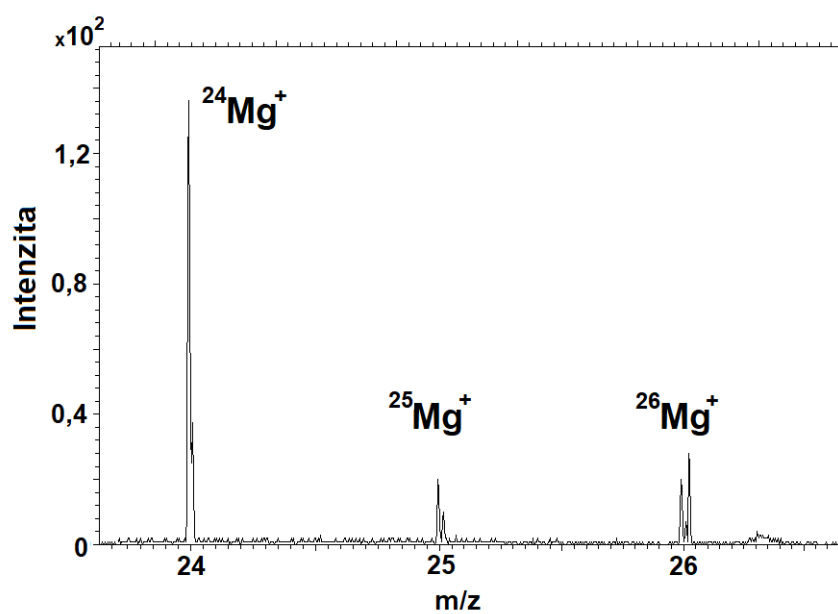


Obrázek 36: a) Obdoba „Obrázku 31 a)“ – vzájemná závislost signálů Al a Ga, přímka je předpokládaný výsledek, křivka je naměřený výsledek b) obdoba „Obrázku 32 b)“ – porovnání dat ze SIMSu (po korekci) s daty z EDX, šedé křivky jsou předpokládané závislosti, modrá a oranžová jsou po řadě normované signály hliníku a gallia.

Jednou z otázek, kterou si při vyhodnocování SIMS spekter musíte pokládat, je, kterému prvku nebo sloučenině daný pík patří (zvláště, je-li ho ve vzorku malé množství). Danou hmotnost (resp. poměr hmotnosti ku náboji) můžeme totiž dostat více kombinacemi.

Jedním z možných ověření je pozorování izotopů daného prvku. Například hořčík se v přírodě vyskytuje ve třech izotopech – 24, 25 a 26 – přičemž první je zastoupen asi v 80 % případů a druhé dva asi po deseti procentech. Na Obrázku 37 je spektrum vzorku „100%“ pro hořčík (*pozn.* oproti spektru na Obrázku 34 máme o tři až čtyři řády menší signál).

Smyslem tohoto obrázku je ukázat, že hořčík ve vzorku je (ač třeba LEIS ve stejné hloubce nebyl schopen hořčík zaznamenat). Jak bylo řečeno v úvodu, množství některých nečistot je svázáno s množstvím jiného prvku. Množství hořčíku by mělo být svázáno s obsahem hliníku ve sloučenině. Protože ale pomocí SIMSu nedokážeme data kvantifikovat, potřebujeme jinou metodu, která nám poskytne kvantitativní data. V tomto případě by, stejně dobře jako LEIS, mohla posloužit metoda EDX, v určitých případech, např. v případě tenkých vrstev, tuto metodu nelze použít, a proto je důležité vědět, že LEIS je v takovém případě schopen kvantitativní data poskytnout.



Obrázek 37: Spektrum s izotopy hořčíku ve vzorku „100%“.

7 Závěr

Cílem této práce bylo ukázat, že dokážeme kvantitativně analyzovat vzorky aluminium gallium nitridu (AlGa_N) pomocí spektrometrické metody nízkooenergiové rozptylové spektrometrie (LEIS). Pomocí této analýzy je poté možné kalibrovat měření hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS).

V teoretické části byly popsány fyzikální principy obou metod, bylo přiblíženo experimentální uspořádání a popsány metody, jak kvantifikovat data získaná danými metodami. Zároveň byly popsány i vzorky AlGa_{Nu}, jejich struktura a vlastnosti.

V práci jsme ukázali, že metoda LEIS potřebuje dobře připravené vzorky, aby byla schopná poskytnout kvantitativní data a že veškerá pozdější manipulace se vzorky může nežádoucím způsobem ovlivnit složení.

Protože bylo se vzorky manipulováno v atmosférickém tlaku, byl povrch vzorků kontaminován uhlovodíky a anorganickými sloučeninami obsahujícími sodík, hořčík a draslík. Jako účinným způsobem na odstranění těchto nečistot se ukázalo argonové odprašování, které ovšem poznamenalo stechiometrii vzorků.

Pro získání kvantitativních dat bylo potřeba analyzovat obsah kyslíku (který se ve vzorku vyskytoval jako kontaminace) na povrchu a zohlednit ho při zpracování dat. Dalším způsobem, jak obejít nechtěné následky odprašování, bylo brát informace z hlubších vrstev, které zůstaly odprašováním nepoznamenány.

Naproti tomu metoda SIMS kvantitativních vlastností LEISu nedokázala dosáhnout. A to ani při zachování stejných podmínek, jako při měření LEISem a při maximální snaze potlačit maticový efekt, který výrazným způsobem znemožňuje kvantifikaci.

Na druhou stranu nám dokázala, díky své unikátní citlivosti, poskytnout informace o prvcích, které metoda LEIS nedokázala zaznamenat.

Tento experiment zavdal naději pro budoucí měření, neboť ukázal, že obě metody jsou kompatibilní a společným porovnáním dat jsme schopni dosáhnout kvantitativní analýzy a velké citlivosti. Předností kombinace těchto dvou metod je schopnost analyzovat tenké vrstvy a vytvářet a porovnávat hloubkové profily, které obě metody dokážou zpracovat.

Reference

- [1] Internetová jazyková příručka. Ústav pro jazyk český [online]. Praha: Středisko společných činností AV ČR [cit. 2019-05-22]. Dostupné z: <http://prirucka.ujc.cas.cz/?slovo=spektroskopie>
- [2] SMITH, David. *Scattering of Low Energy Noble Gas Ions from Metal Surfaces*. Journal of Applied Physics. 1967, **1967**(1), 340-347. DOI:10.1063/1.1708979.
- [3] RABALAIS, John W. *Low energy ion scattering and recoiling*. Surface Science. 1994, **1994**(299), 219-232.
- [4] RABALAIS, J. Wayne. *Principles and applications of ion scattering spectrometry: surface chemical and structural analysis*. Hoboken: Wiley-Interscience, 2003, xvi, 306 s. : il. ISBN 0-471-20277-0.
- [5] CUSHMAN, Cody V., Brüner, P., Zakel. *Low Energy Ion Scattering (LEIS): A Practical Introduction to its Theory, Instrumentation, and Applications*. Analytical Methods. 2016, **17**(8), 1-43. DOI: 10.1039/C6AY00765A.
- [6] ALFORD, Terry, Leonard FELDMAN a James MAYER. *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*. London: Springer, 2007. 336 s. ISBN 10: 0-387-29260-8.
- [7] DUDA, R. *Analýza nanostruktur metodou TOF-LEIS*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 91 s. Vedoucí dizertační práce prof. RNDr. Petr Dub, CSc
- [8] PRŮŠA, Stanislav. *Rozptyl nízkoenergiových iontů LEIS - nástroj pro zkoumání povrchů pevných látek = Low energy ion scattering - a tool for surface analysis: zkrácená verze habilitační práce*. Brno: VUTIUM, 2011, 29 s. : il., grafy. ISBN 978-80-214-4278-8.
- [9] MONREAL, R. Carmina. *Auger neutralization and ionization processes for charge exchange between slow noble gas atoms and solid surfaces*. Progress in Surface Science. 2014, **89**(2014), 80-125.
- [10] GLAJC, P.: *Testování a optimalizace iontového zdroje*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 75 s. Vedoucí Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.
- [11] GOEBL, D., B. BRUCKNER, D. ROTH, C. AHAMER a P. BAUER. *Low-energy ion scattering: A quantitative method?*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2015, **354**(2015), 3-8.

- [12] JANSEN, W.P.A., A. KNOESTER a A.J.H. MASS. *Influence of compaction and surface roughness on low-energy ion scattering signals*. Surface and Interface Analysis. 2004, 36(2004), 1469-1478.
- [13] VAN DER HEIDE, P.: *Secondary Ion Mass Spectrometry: An Introduction to Principles and Practices*. John Wiley & Sons, 2014, ISBN: 978-1-118-48048-9, 384s.
- [14] KARLOVSKÝ, J. *Příprava řezů vzorků a jejich analýza metodou SIMS*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 62 s. Vedoucí Ing. Petr Bábor, Ph.D.
- [15] HOLEŇÁK, Radek. *Analýza pokročilých materiálů a struktur metodou SIMS*: bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 44 s. Vedoucí Ing. Petr Bábor, Ph.D.
- [16] GU, Chunzhi. *SIMS Quantification of Matrix and Impurity Species in III-Nitride Alloys*. Raleigh, 2005. Disertační práce. North Carolina State University.
- [17] Qtac Brochure. In: *IONTOF* [online]. Heisenbergstraße 15, 48149 Münster Germany [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: https://www.iontof.com/download/IONTOF_Qtac_Brochure.pdf
- [18] BRONGERSMA, Hidde H., M. DRAXLER a M.,M. DE RIDDER. Surface composition analysis by low-energy ion scattering. *Science Surface Reports*. 2007, 62(2007), 63-109.
- [19] TOF-SIMS5 Brochure. In: *IONTOF* [online]. Heisenbergstraße 15, 48149 Münster Germany [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: https://www.iontof.com/download/IONTOF_TOF-SIMS_5_Brochure.pdf
- [20] NAKARMI, Mim L. *Aluminum-rich aluminum gallium nitride alloys and aluminum nitride epilayers*. Manhattan, 2005. Disertační práce. Kansas State University.